

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND IX.

I. Ueber die Fortführung der Electricität durch strömendes Wasser in Röhren und verwandte Erscheinungen; von E. Dorn in Breslau.

Inhalt: 1. Apparate. — 2. Röhren. — 3.—10. Electrometer-
versuche: 3. Anordnung der Versuche. — 4. Abhängigkeit der electro-
motorischen Kraft vom Druck. — 5. Behandlung der Röhren. — 6. Ab-
hängigkeit der electromotorischen Kraft vom Querschnitt für Capillaren.
— 7. Discussion der Formel für das „electrische Moment“. — 8. Me-
thode zur Bestimmung des specifischen Widerstandes des Wassers. —
9. Bestimmung des electrischen Momentes für Wasser und Glas. —
10. Verhalten nicht capillarer Röhren. — 11.—20. Galvanometer-
versuche: 11. Das electrische Moment für Wasser und Glas aus
Galvanometerversuchen hergeleitet. — 12. Methode zur Untersuchung
der Abhängigkeit der electromotorischen Kraft vom Querschnitt für
weitere Röhren. — 13. Reduction auf gleiche mittlere Geschwindigkeit
des Wassers. — 14. Die electromotorische Kraft nahe dem Radius um-
gekehrt proportional. — 15. Vergleichung mit dem Resultate von Hrn.
Edlund. — 16. Fehlerquellen bei Benutzung des Depolarisators. —
17. Schliessungsextrastrome. — 18. Experimentelle Prüfung der Theorie.
— 19. Ladungserscheinungen. — 20. Discussion des Einflusses der
Fehlerquellen. — 21. Erwiderung auf Bemerkungen von Hrn. Edlund.
— 22. Spuren einer Gleitung von Wasser an Glaswänden. — 23. Elec-
trisches Moment für Thon und Zinksulfatlösungen. — 24. Electriche
Ströme durch Bewegung kleiner Theilchen durch Wasser. — 25. Starke
Electricitätserregung, wenn Wasser mit Luft gemischt durch eine Glas-
röhre geht. — 26. Uebersicht der Resultate. — 27. Theoretische Er-
örterungen.

Vor schon mehr als 2 Jahren begann ich eine Reihe
von Beobachtungen über die Fortführung von Electricität
durch strömendes Wasser und verwandte Erscheinungen,
und ich habe einen Theil der Resultate bereits mitgetheilt.¹⁾

1) Dorn, Wied. Ann. 5. p. 20 ff. 1878.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. IX.

Der Abschluss meiner Arbeit wurde besonders dadurch verzögert, dass mir ein Theil der Apparate¹⁾ nicht immer zur Verfügung stand. Die inzwischen erschienenen Abhandlungen von Hrn. Helmholtz²⁾ und Edlund³⁾ liessen eine Vervollständigung meiner Untersuchungen wünschenswerth erscheinen, die ich während der letzten Monate ausgeführt habe.

Das Folgende enthält zunächst eine Untersuchung über die electromotorische Kraft, welche beim Strömen von Wasser durch capillare und weitere Röhren auftritt, und zwar insbesondere über ihre Abhängigkeit vom Querschnitt. Indem ferner der galvanische Widerstand des benutzten Wassers bestimmt wurde, liess sich „das electricische Moment für Glas und Wasser, soweit dasselbe in die Flüssigkeit fällt⁴⁾“ berechnen. Dann will ich einige Einwendungen besprechen, die von Hrn. Edlund gegen meine frühere Mittheilung erhoben sind.

Es folgt eine Berechnung des „electricischen Momentes für Thon und Zinkvitriollösungen nach Beobachtungen von Hrn. C. Freund⁵⁾, und einige Versuche, welche zeigen, dass man einen electricischen Strom durch Bewegung suspendirter Theilchen in einer Flüssigkeit erhält.

Wenn ich an einigen Stellen zu sehr in Einzelheiten einzugehen scheine, so glaube ich dies doch nicht vermeiden zu können, da bei so delicaten Versuchen, wie die vorliegenden, ihre Zuverlässigkeit anders sich nicht darthun lässt. Eine gewisse Ausführlichkeit schien mir um so mehr geboten, als mehrere Punkte des hier behandelten Gebietes noch Gegenstand einer Controverse sind.

1. Die Vorrichtung, um das Wasser unter einem gemessenen Drucke durch die zu untersuchenden Röhren zu

1) Kupferballons einer Mineralwasserfabrik.

2) Helmholtz, Wied. Ann. 7. p. 337. 1879.

3) Edlund, Wied. Ann. 8. p. 119. 1879.

4) Von Hrn. Helmholtz mit $\varphi_i - \varphi_a$ bezeichnet.

5) Freund, Wied. Ann. 7. p. 59. 1879.

treiben, ist bereits beschrieben¹⁾ und blieb bei allen Versuchen im wesentlichen ungeändert, nur wurde seit dem September 1878 auch zur Aufnahme des Wassers ein grosser Ballon von 45 l Inhalt benutzt. Auch sind seitdem die Drucke mit einer Correction wegen der Niveaudifferenz zwischen dem Wasser im Ballon und dem untern Ende der Röhre versehen worden. Uebrigens hat die Vernachlässigung dieser Correction bei den älteren Beobachtungen den Druck nie um mehr als um höchstens 3, meistens um noch nicht 1 Procent seines Werthes beeinflusst.

Zur Ausführung des electricischen Theiles der Beobachtungen diente theils (besonders bei den weiteren Röhren) ein Galvanometer von 10 000 Windungen mit astatischem Nadelpaar²⁾, dessen Bewegung vollkommen aperiodisch war, theils (hauptsächlich bei den engeren Röhren) ein Quadrantenelectrometer, welches dem Kirchhoffschen Vorlesungselectrometer in seiner ältern Form ähnlich war. Der bewegliche Theil desselben trug einen kleinen Magnet und einen Spiegel; die Ablesung geschah mit einem Fernrohr aus etwa 2 m Entfernung.

Zwei gegenüberliegende Quadranten blieben stets mit der Gasleitung verbunden, die Ladung war meistens so, dass ein Daniell eine Ablenkung von 100—150 Scalentheilen hervorbrachte. Die Abnahme der Empfindlichkeit betrug im Sommer höchstens 1 Procent in der Stunde und war sonst geringer; um ihren Einfluss zu eliminiren, wurde vor und nach den eigentlichen Beobachtungen die Ablenkung durch 1 Daniell bestimmt und dazwischen interpolirt. Erhielt das nicht mit der Erde verbundene Quadrantenpaar die entgegengesetzte Electricität, wie die Leydener Flasche des Electrometers, so war die Ablenkung der electromotorischen Kraft bis auf Bruchtheile eines Procentes proportional, hingegen wuchs die Ablenkung langsamer als die electromotorische Kraft, wenn Leydener

1) Dorn, Wied. Ann. 5. p. 22. 1878.

2) Dorn, Wied. Ann. 5. p. 23. 1878.

Flasche und Quadranten gleichnamige Electricität besaßen. In fast allen Versuchen fand der erste Fall statt, ausserdem wurde die Vorsicht gebraucht, die Empfindlichkeit mit soviel Daniell'schen Elementen zu bestimmen, dass die Ablenkung der bei den Beobachtungen möglichst nahe kam. Die zu den Quadranten führenden Drähte waren zuerst durch gefirnisste Glasstäbe, später durch Siegelackstangen gestützt; als bei letzterer Anordnung dem nicht abgeleiteten Quadrantenpaar (ohne Benutzung eines Condensators) Electricität mitgetheilt und die Electricitätsquelle entfernt wurde, betrug der Verlust in der Minute etwa $\frac{1}{2}$ Procent der Ladung.

Ferner zeigte sich in der ersten Zeit ein Anwachsen der Ablenkung des Electrometers, wenn dasselbe mit einer constanten Electricitätsquelle verbunden blieb. Dieser Uebelstand verschwand aber vollkommen, als der Glasdeckel des Instrumentes durch einen metallenen ersetzt und die Schwefelsäure im Electrometer jedesmal vor dem Laden desselben stark umgerührt wurde. Durch letztere Operation wurden die ungleich dichten Schichten, welche sich bei längerem Stehen durch Wasseraufnahme bilden, wieder durcheinander gemischt.

Die für die Electrometerversuche benutzte Form des Daniell'schen Elementes stellt Taf. III Fig. 1 in etwa halber Grösse dar.¹⁾ Das Gefäss ist bis *c* mit concentrirter Zinkvitriollösung gefüllt, in dieselbe taucht die in der unten offenen Glasröhre *a* steckende amalgamirte Zinkstange *Z*. Mit roher Seide an *a* festgebunden ist die unten geschlossene Röhre *b*, in welche der bis auf ein kleines aufgerolltes Stück isolirte Kupferdraht *C* hineinragt. In *b* werden einige Stückchen Kupfervitriol hineingeworfen. Wenn das Element nicht gerade in Gebrauch ist, wird *a* soweit emporgezogen, dass das obere Ende von *b* sich über dem Niveau der Flüssigkeit befindet, und hierdurch wird die Möglichkeit gewährt, dasselbe Element Monate lang zu

1) Phil. Mag., (5.), Vol. 5. 1878.

verwenden. Die Constanz ist zufriedenstellend; denn ein 3 Monate altes Element zeigte eine nur um 0,6 Proc. geringere electromotorische Kraft als ein anderes, bei dem so eben das Zink frisch amalgamirt und neue Zinkvitriollösung eingegossen war.

Ein solches einen Tag vorher gefülltes Element wurde electrometrisch verglichen mit einem Normaldaniell¹⁾: Amalg. Zn in verdünnter H_2SO_4 vom spec. Gew. 1,06; concentrirte Lösung von $CuSO_4$ mit Cu (frisch galvanisch niedergeschlagen), und erhalten:

$$d = 0,9282 D$$

wo D das Normaldaniell ist.

Bei den galvanometrischen Versuchen wurde meistens ein Daniell der von Hrn. Beetz angegebenen Form benutzt; seine electromotorische Kraft war fast identisch mit d .

2. Bei den älteren Versuchen sind Röhren von Thürringer Glas verwendet, wie ich sie gerade zu kaufen bekam; die Dimensionen derselben sind schon angegeben.²⁾ Im Sommer 1878 erhielt ich ein Sortiment Röhren aus demselben Hafen gezogen von Hrn. Schilling in Gehlberg und lasse ihre Dimensionen folgen. Die Querschnitte sind auch hier nach der Coulomb'schen Methode bestimmt.

Röhre	Länge	Querschn.	Durchm.	Röhre	Länge	Querschn.	Durchm.
	mm	qmm	mm		mm	qmm	mm
21	100,97	0,68203	0,93186	St 4	199,4	0,1947	0,4979
22	150,92	3,9022	2,2290	St 5	196,3	0,1939	0,4968
22'	150,9	3,9372	2,2390	35	498,9	0,8524	1,0419
23	304,31	7,6605	3,1230	36	900,0	0,3462	0,6639
24	502,29	13,2866	4,1130	37	201,3	0,2221	0,5317
25	500,82	0,76835	0,98908	38	100,7	0,1499	0,4369
26	300,64	0,37867	0,69436	39	503,2	0,04990	0,2521
27	201,92	0,24206	0,55516	40	499,7	0,2301	0,5413
28	100,79	0,14029	0,42264	41	500,6	0,1653	0,4588
St 1 *)	201,5	0,1797	0,4784	42	300,2	0,05378	0,2617
St 2	201,1	0,1763	0,4737	43	138,15	0,05312	0,2601
St 3	200,7	0,1841	0,4842				

*) St 1, 2 . . . 5 waren Stücke einer Röhre.

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. 141. p. 450. 1870.

2) Dorn, Wied. Ann. 5. p. 28. 1878.

Da es von Wichtigkeit ist, ob die Röhren bereits dem Poiseuille'schen Gesetze folgen oder nicht, so habe ich die nach demselben¹⁾ berechneten und die beobachteten Ausflussvolumina für 1 Secunde zusammengestellt.

Röhre	Temp.	Druck	Vol. beob.	ber.
		mm Quecks.	cmm	cmm
21	21,11	996	4947	24710
25	11,6	381,2	1665	1900
		966,5	3101	4818
26	11,95	578,2	1042	1178
		1256	2045	2557
27	12,85	369,5	437,5	469,0
		932,3	997,9	1184
28	11,9	534,7	393,2	445,1
		860,5	599,8	716,5
35	16,0	896	2823	6200
36	16,0	901	1334	1709
37	16,0	905	875,1	1053
38	16,0	909	723,2	963,6
St 5	16,7	850	673,6	786,7
39	21,1	995	26,53	26,53
40	16,0	848	407,8	426,9
41	20,86	999	286,0	292,1
42	21,1	849	45,64	44,07
43	21,1	1028	109,8	113,2

Da sich die Temperaturangabe auf die Luft des Beobachtungszimmers bezieht, welche wahrscheinlich immer ein wenig höher war als die des Ballons, so darf man nach diesen Versuchen die Röhren 39, 41, 42, 43 den eigentlichen Capillaren zurechnen, während 40 sich denselben sehr nähert.

Bei meinen Versuchen bin ich oft nach langer Zeit wieder zu demselben Gegenstande zurückgekehrt; ich ordne dieselben daher nicht chronologisch.

Electrometerversuche. — 3. Für diese Versuche, die sich meistens auf engere Röhren bezogen, wurde das destillierte Wasser stets direct in den vorher sorgfältig gereinigten Ballon hineinfltrirt. Das Rohr, durch welches das Wasser aufstieg, wurde so umgebogen, dass sein

1) Benutzt wurde der Werth des Reibungscoefficienten von Hrn. O. E. Meyer, Wied. Ann. 2. p. 394. 1877.

unteres Ende mehrere Centimeter vom Boden des Ballons entfernt blieb. Eine Störung der Versuche durch eine Verstopfung der Röhre war also nicht zu erwarten, um aber hierüber volle Sicherheit zu erlangen, wurde bei jedem einzelnen Versuche das in einer gewissen Zeit ausfliessende Wasser aufgefangen und seine Menge mit einer Interpolationsformel, resp. graphischen Darstellung verglichen, welche aus vorgängigen¹⁾ bei verschiedenen Drucken angestellten Beobachtungen hergeleitet war.

Die zu untersuchende Röhre wurde mit Kork und Siegellack in zwei weitere Stücke eingekittet, welche in seitlichen Ansätzen die 12,5 qcm grossen Platinelectroden trugen, und durch einen weiten Gummischlauch mit Hanfeinlage am Ausflussrohre befestigt. Die Röhre hing dann frei herab; da das Wasser bei den Versuchen in Tropfen²⁾ austrat, so war die untere Electrode vollkommen isolirt (natürlich abgesehen von dem Wasser in der Röhre).

Um die an den Electroden befestigten Platindräthe wurden die dünnen zum Electrometer führenden Kupferdräthe (ohne Vermittelung eines Commutators) herumgewickelt, so dass auch hier jede Ableitung vermieden war.

Die obere Electrode, die ja durch eine Wassersäule von grossem Querschnitt mit dem Ballon communicirte, wurde stets mit dem zur Erde abgeleiteten Quadrantenpaar verbunden, die untere Electrode mit dem isolirten.

Bei der umgekehrten Anordnung durfte man nämlich nicht die volle Ausbildung der Potentialdifferenz erwarten, und in der That wurde bei einigen Vorversuchen die Ablenkung des Electrometers beobachtet:

1) In einzelnen Fällen wurden diese Beobachtungen später gemacht.

2) Infolge hiervon könnte der Apparat zugleich als „Water dropping collector“ wirken, besonders wenn ein Becherglas untergesetzt wird, das durch das Austrocknen electrisch geworden ist. Ich habe mich aber von der gänzlichen Unerheblichkeit dieser möglichen Fehlerquelle überzeugt.

	erste	zweite Anordnung
Röhre 25	75,7	36,3
Röhre 26	62,2	27,3

Der Gang einer Beobachtung war folgender: Die Röhre wurde nach ihrer Befestigung zunächst durch Öffnen des Hahns zum Ballon und Emporheben des untern Endes mit Wasser gefüllt, abgetrocknet und mit dem Electrometer verbunden, dessen Stand bei ruhendem Wasser in der Röhre abgelesen wurde. Der Hahn wurde geöffnet, mit dem Secundenschlage einer Pendeluhr das Auffanggefäß untergeschoben und die Ablenkung des Electrometers durch Beobachtung seiner Schwingungen oder seiner Ruhelage bestimmt. Mit einem Secundenschlage wurde das Gefäß vorgezogen, der Hahn geschlossen und das Electrometer bei ruhender Flüssigkeit beobachtet.

Man erhält so die durch den Wasserstrom erzeugte electromotorische Kraft unbeeinflusst von einer etwaigen electrischen Differenz der Electroden.

Bei den engsten Röhren (39—43) machte die Beobachtung für ruhendes Wasser Schwierigkeiten, indem der Gummischlauch bei der Füllung etwas aufgeblasen wurde und auch nach Schliessung des Hahnes noch längere Zeit Wasser durch die Röhre trieb.

Daher ist bei den meisten Versuchen mit diesen Röhren die Differenz der Electroden nicht berücksichtigt. Dieselbe betrug übrigens nur einen Bruchtheil eines Procentes und hatte weniger Einfluss als die Aenderung der Röhre während eines Versuches.

4. Um verschiedene Versuche mit demselben Apparat unter einander vergleichbar zu machen, muss die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft vom Drucke bekannt sein.

Zwar ist von Hrn. Haga¹⁾ für Röhren, die dem Poiseuille'schen Gesetze genügen, und von mir selbst²⁾ für

1) Haga, Wied. Ann. 2. p. 331. 1877.

2) Dorn, Wied. Ann. 5. p. 34. 1878.

weite Röhren die Proportionalität der electromotorischen Kraft und des Druckes nachgewiesen, doch schien es mir von Interesse, durch besonders sorgfältige Versuche zu entscheiden, bis zu welcher Grenze der Genauigkeit dies Gesetz verbürgt werden kann.

Um die Resultate möglichst unbeeinflusst von der Aenderung der electromotorischen Kraft mit der Zeit zu erhalten, wurden die Versuche so angeordnet, dass zwischen je zwei successiven Beobachtungen nur etwa 2 Minuten verflossen, und dass keine Unterbrechung im Strömen des Wassers eintrat. Das Electrometer war schwach geladen, zur Prüfung desselben wurde aus 2 Bunsen'schen Elementen (Widerstand beider 0,2 Siemens) und 5000 Siemens'schen Einheiten ein Stromkreis gebildet und die Potentialdifferenz zwischen dem zur Erde abgeleiteten negativen Pole und den Stellen 1000, 2000, 3000, 5000 gemessen. Da die Abweichung von der Proportionalität im Mittel nur $\frac{1}{5}$ Proc. betrug, so konnte sie vernachlässigt werden.

Vor den eigentlichen Beobachtungen liess ich das Wasser einige Minuten durch die Röhre fliessen. Es wurde beobachtet:

30. Aug. 1879. Röhre 41, seit 24 Stunden benetzt. $d=57,0$.

p	A	E	E_{1000}		Diff.
316,4	48,5	0,851	2,688		
953,5	138,1	2,423	2,541	2,639	0,098
304,1	44,9	0,788	2,590		= 3,7 Proc.

Röhre 43, frisch gereinigt¹⁾,

486,8	84,0	1,474	3,028		
957,5	161,2	2,829	2,955	2,986	0,031
470,1	78,9	1,384	2,944		= 1,0 Proc.

31. Aug. 1879. Röhre 43, seit 24 Stunden benetzt. $d=38,0$.

p	A	E	E_{1000}		Diff.
425	50,5	1,329	3,127		
972	109,0	2,868	2,937	3,089	0,152
434	50,3	1,324	3,050		= 4,9 Proc.

1) S. u. p. 524.

31. Aug. 1879. Röhre 41, frisch gereinigt. $d=38,0$.

p	A	E	E_{1000}		Diff.
322	38,1	1,002	3,113		
956	109,3	2,876	3,008	3,077	0,069
315	36,4	0,958	3,041		= 2,3 Proc.

Hierin bedeutet:

d die Ablenkung durch ein Daniell der p. 516 beschriebenen Form,

p den (corrigirten) Druck in mm Quecksilber,

A die Ablenkung des Electrometers in Scalentheilen, (hier von der electrischen Differenz zwischen den Electroden befreit) auf die unter d angegebene Empfindlichkeit reducirt,

E die entsprechende electromotorische Kraft,

E_{1000} dieselbe für $p=1000$ unter Annahme der Proportionalität mit dem Drucke berechnet.

Die fünfte Columne enthält das Mittel der ersten und dritten Beobachtung, die sechste die Differenz zwischen demselben und der zweiten.

In allen Fällen wächst die electromotorische Kraft etwas langsamer als der Druck; eigenthümlich ist, dass dies Zurückbleiben für lange benetzte Röhren bedeutender ist, als für frisch gereinigte (im Mittel 4,3 gegen 1,7 Proc.).

Die noch nicht dem Poiseuille'schen Gesetze folgenden Röhren 25, 26, 27, 28 hatte ich schon früher untersucht, und zwar folgten hier die einzelnen Versuche nach Verlauf von etwa 15 Minuten aufeinander.

In allen Fällen waren die Röhren sehr lange vor den Versuchen benetzt gewesen.

Ich gebe hier nur die Resultate.

Röhre 25.		Röhre 26.		Röhre 27.		Röhre 28.	
12.3.79. $d=73,5$		1.4.79. $d=53,5$		18.3.79. $d=75,0$		14.3.79. $d=50,0$	
p	E_{1000}	p	E_{1000}	p	E_{1000}	p	E_{1000}
464	3,283	387	3,737	332	3,314	414	1,961
944	3,371	745	3,467	659	3,182	966	1,864
945	3,310	1007	3,235	890	3,249	961	1,869
460	3,163	389	3,262	888	3,311	410	1,912
—	—	—	—	345	3,484	—	—

Soweit die starke Aenderung der electromotorischen Kraft mit der Zeit erkennen lässt, findet auch hier angenäherte Proportionalität (bis auf 3 bis 5 Proc.) mit dem Drucke statt. Bei den drei letzten Röhren wächst die electromotorische Kraft etwas langsamer, bei 25 etwas schneller als der Druck. Dies abweichende Verhalten, welches auch bei einem andern Versuche hervortrat, hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass die Röhre 25 auch in der Beziehung zwischen Druck und Ausflussmenge in der Nähe von 600 mm eine Discontinuität zeigte.

Da bei den eigentlichen Messungen der Druck nur zwischen 800 und 1000 mm variirte, so darf nach dem Vorstehenden zur Reduction derselben jedenfalls die electromotorische Kraft dem Drucke proportional gesetzt werden.¹⁾

5. Nachdem zuerst Hr. Clark²⁾ auf die Aenderung der electromotorischen Kraft mit der Zeit und die Abhängigkeit derselben von der Behandlung der Röhre aufmerksam gemacht hatte, musste mein Bemühen sein, ein Verfahren aufzusuchen, welches constante Resultate liefert.

Merkwürdiger Weise zeigte sich das Reinigungsverfahren von Hrn. Clark — Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure im Dampfbade, Hindurchsaugen von heissem destillirtem Wasser und warmer Luft mit Hülfe einer Luftpumpe — für die Glassorte meiner Röhren ungeeignet.

Es trat nämlich im Laufe der ersten 10—12 Minuten eine Steigerung der electromotorischen Kraft mehrmals bis auf das Doppelte, ja Dreifache des anfänglichen Werthes ein, gleichgültig ob das destillirte Wasser in einer Porcellan- oder Silberschale erwärmt war. Eine Versuchsreihe vom 9. 4. 79 machte mich hierauf aufmerksam; am folgenden Tage erhielt ich:

1) Diese Proportionalität ist hiermit zunächst immer nur für denselben Apparat behauptet.

2) Clark, Wied. Ann. 2. p. 344. 1877.

10. 4. 79. Reinigungsverfahren von Hrn. Clark. $d=65,0$

Röhre	p	Nach Minuten	A	E	E_{1000}
28	837	—	142,2 ¹⁾	2,188	2,614
27	824	$\frac{1}{2}$	104,3	1,605	1,947
—	—	6	135,3	2,081	2,526
—	—	11	139,1	2,140	2,597
26	805	$\frac{1}{2}$	105,0	1,615	2,007
—	—	6	130,5	2,008	2,494
—	—	12	139,4	2,145	2,664
25	770	$\frac{1}{2}$	81,3	1,251	1,624
—	—	6	126,7	1,950	2,532
—	—	12	128,8	1,981	2,574

Eine Wiederholung am 12. 4. 79 ergab ähnliche Resultate; bei 25 stieg hier die Ablenkung sogar von 34,0 auf 102,3. Dies lag nicht etwa daran, dass das Electrometer nur allmählich seine volle Ladung annahm, denn nachdem jetzt der Hahn geschlossen und das Electrometer in seine Ruhelage zurückgegangen war, erfolgte bei erneutem Oeffnen sofort die Ablenkung 103,1. Ein ähnlicher Controlversuch mit demselben Resultate wurde am 13. 4. 78 mit Röhre 27 gemacht.

Der Grund der anfänglich so geringen und dann erst ansteigenden electromotorischen Kraft liegt in dem Hindurchsaugen des heissen Wassers. Stück 1 ergab nämlich (16. 4. 79) frisch, wie es aus der Glashütte kam, $E_{1000}=3,191$, nachdem (ohne Erhitzung in Schwefelsäure) 1 Minute heisses Wasser und dann trockene Luft durchgesogen war, nach $\frac{1}{2}$ Minute 136,6, nach vier Minuten 155,8 Ablenkung, welchem letzteren Werthe $E_{1000}=2,321$ entsprach.

Indem ich andere Versuche mit kalter Schwefelsäure, Salzsäure etc. übergehe, bemerke ich, dass sich als zweckdienlich bewährte: 1) die Benutzung der Röhren ohne vorhergehende Reinigung, bevor sie mit irgend einer fremden Substanz ausser mit Luft in Berührung gekommen; 2) folgendes Reinigungsverfahren: Erhitzen in H_2SO_4 (mit einigen Tropfen HNO_3), Entfernung der Säure durch eine Spritz-

1) Hier ausnahmsweise bald ein constanter Werth erreicht.

flasche¹⁾ mit kochendem Wasser, Hindurchsaugen trockener Luft.

In beiden Fällen erfolgte eine langsame Abnahme der electromotorischen Kraft. Bei den Stücken 1 bis 5, welche von derselben Röhre geschnitten waren, wurde mit Wasser von derselben Füllung des Ballons beobachtet:

Frisch			Gereinigt	
Röhre	Datum	E_{1000}	Datum	E_{1000}
St. 1	16. 4. 79	3,282	16. 4. 79	2,919
—	—	—	17. 4. 79	2,985
—	—	—	18. 4. 79	3,151
St. 2	17. 4. 79	3,058	17. 4. 79	2,899
St. 3	18. 4. 79	3,254	18. 4. 79	3,127
St. 4	22. 4. 79	3,301	—	—
St. 5	23. 4. 79	3,132	23. 4. 79	3,107
	Mittel	3,205	Mittel	3,031
		± 0,088		± 0,097

Die mittlere Abweichung beträgt etwa 3 Proc., was für Versuche wie die vorliegenden eine gute Uebereinstimmung genannt werden darf. Auch in den späteren Beobachtungen findet man die Brauchbarkeit des Reinigungsverfahrens bestätigt. Uebrigens sinkt durch die Reinigung die electromotorische Kraft etwa um 5 Proc., während nach Anwendung des Verfahrens von Hrn. Clark auch der nach langem Strömen erreichte Werth noch um 20 Proc. gegen den für die frische Röhre zurückbleibt.

6. Nach den in 4) und 5) beschriebenen nothwendigen Vorbereitungen untersuchte ich die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft vom Querschnitt für Röhren, die dem Poiseuille'schen Gesetze genügen und solche, die sich nicht zu weit von demselben entfernen.

Die sämmtlichen folgenden Versuche sind mit destillirtem Wasser von derselben Füllung des Ballons wie die oben mitgetheilten angestellt.

1) Ausser bei der sehr langen und engen Röhre 39 gelang dies ausreichend.

	Röhre	p	A	E	E_{1000}
21. April 1879. Röhren gereinigt. $d = 137,5$	27	865	357,9	2,603	3,010
	26	868	369,6	2,688	3,097
	25	855	358,2	2,605	3,047
	28	862	323,9	2,356	2,733
	25	857	357,8	2,602	3,036

Eine Beobachtungsreihe mit denselben Röhren am 19. April hatte entsprechende, nur etwa 3 Proc. kleinere Werthe geliefert.

22. April 1879. Röhren frisch. $d = 118,5$	38	857	278,3	2,349	2,740
	37	854	316,6	2,672	3,128
	36	855	324,1	2,735	3,199
	35	840	328,4	2,771	3,299
	St. 4	832	325,4	2,746	3,301
23. April 1879. Vor- mittags. Röhren frisch. $d = 106,5$	St. 5	850	282,8	2,656	3,132
	40	848	318,7	2,993	3,529
	41	845	321,5	3,019	3,573
	42	845	319,4	2,999	3,549
23. April 1879. Nach- mittags. Röhren gereinigt. $d = 101,5$	St. 5	812	256,1	2,523	3,107
	40	811	273,3	2,692	3,320
	41	808	290,0	2,857	3,536
	42	808	276,6	2,725	3,372

Die von Hrn. Helmholtz entwickelte Theorie verlangt¹⁾, dass bei Röhren, die dem Poiseuille'schen Gesetze genügen, die electromotorische Kraft (*ceteris paribus*) vom Querschnitte und der Länge unabhängig ist. Von den untersuchten Röhren entsprechen der erwähnten Bedingung 40, 41, 42, und diese ergaben in der That frisch im Mittel $3,550 \pm 0,016$, gereinigt $3,409 \pm 0,084$.

In späteren Versuchen hatte ich noch oft Gelegenheit, dies Gesetz bestätigt zu sehen. Die hier mitgetheilten Beobachtungen sind vor dem im Juli 1879 erfolgten Erscheinen der Helmholtz'schen Abhandlung angestellt, sodass also die Beobachtung unabhängig von der Theorie zum gleichen Resultat geführt hat.

Obwohl die übrigen hier untersuchten Röhren theilweise sehr merklich vom Poiseuille'schen Gesetze abweichen, erscheint die electromotorische Kraft doch nur

1) Helmholtz, Wied. Ann. 7. p. 370. 1879.

unerheblich herabgesetzt. Eine Ausnahme machen hier 38 und 28, welches Theile derselben Glasröhre waren.

7. Hr. Helmholtz giebt a. a. O.¹⁾ die Formel:

$$(11b) \quad \frac{A}{\sigma} = \frac{P}{4\pi k^2} (\varphi_i - \varphi_a)$$

wo:

A die durch den Wasserstrom erzeugte electromotorische Kraft,

σ den specifischen Widerstand der Flüssigkeit, beides in electrostatischem Maasse,

P die Druckdifferenz an den Enden der Röhre in absolutem Maasse,

k^2 die Reibungsconstante der Flüssigkeit,

$\varphi_i - \varphi_a$ das „electrische Moment“ der Doppelschicht nach Hrn. Helmholtz

bedeutet.

Obige Formel gilt unter der Bedingung, dass eine Gleitung der Flüssigkeit an der Röhrenwand nicht stattfindet; man überzeugt sich leicht, dass im entgegengesetzten Falle für einen kreisförmigen Querschnitt $\varphi_i - \varphi_a$ nur durch $\varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial \varphi}{\partial N}$ zu ersetzen ist, wo l die Gleitungsconstante, N die Normale der Röhrenwand bedeutet.²⁾

1) Helmholtz, Wied. Ann. 7. p. 370. 1879.

2) Es sei die Geschwindigkeit an der Wand \bar{v} , so wird sie in der sehr kleinen Entfernung N gesetzt werden können $\bar{v} + \frac{\partial u}{\partial N} N$, sodass, wenn ε die electriche Dichtigkeit bedeutet, durch ein Flächenelement ds dN des Querschnittes in der Zeiteinheit die Electricitätsmenge geführt wird:

$$\varepsilon \left(\bar{v} + \frac{\partial u}{\partial N} N \right) ds dN,$$

welcher Ausdruck über den Querschnitt zu integriren ist.

Der vom zweiten Term herrührende Theil des Integrales wird nach Hrn. Helmholtz:

$$- \frac{PQ}{4\pi k^2 L} (\varphi_i - \varphi_a)$$

(L = Länge, Q = Querschnitt der Röhre)

Drückt man A in Daniell'schen Elementen, die Grössen k^2 , P , σ in absolutem Maasse aus, so erhält man $\varphi_i - \varphi_a + l \frac{d\varphi}{dN} = \mu$ aus der Formel (11b') ebenfalls in Daniells.

Alle Versuche sind bereits auf einen Druck von 1000 mm Quecksilber umgerechnet; dieser ist in absolutem Maasse

$$P_{1000} = 1000 \cdot g \cdot q,$$

worin für g die Beschleunigung der Schwere am Beobachtungsorte 9811,29, für q die Dichtigkeit des Quecksilbers

sodass nur noch zu berechnen bleibt:

$$\int \varepsilon \bar{u} ds dN.$$

Für einen kreisförmigen Querschnitt hat \bar{u} den von s unabhängigen Werth: $\bar{u} = -\frac{lPR}{2Lk^2}$, ferner ist:

$$\varepsilon = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial^2 q}{\partial N^2}.$$

Integrirt man zuerst nach N , so wird

$$\int \frac{\partial^2 q}{\partial N^2} dN = -\left(\frac{\partial q}{\partial N}\right) N = 0,$$

indem bei der geringen Dicke der electrischen Doppelschicht q für merkliche Werthe von N constant wird, sodass $\frac{\partial q}{\partial N}$ für die obere Grenze verschwindet.

Da die Integration nach s einfach $2\pi R$ gibt, so wird das Integral:

$$\int \varepsilon \bar{u} ds dN = \frac{\bar{u} R}{2} \left(\frac{\partial q}{\partial N}\right)_{N=0} = -\frac{PQ}{4\pi Lk^2} l \left(\frac{\partial q}{\partial N}\right)_{N=0},$$

sodass der Gesamtbetrag der in der Zeiteinheit durch den Querschnitt geführten Electricitätsmenge wird:

$$E_0 = -\frac{PQ}{4\pi k^2 L} \left(\varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial q}{\partial N}\right), \text{ wo der Index bei } \frac{\partial q}{\partial N} \text{ fortgelassen ist.}$$

Wirkt ausserdem eine electromotorische Kraft A zwischen den Enden der Röhre, so ist die von dem electrischen Strom durch jeden Querschnitt beförderte Electricitätsmenge für die Zeiteinheit:

$$E_1 = \frac{AQ}{\sigma L}$$

Ist keine andere Leitung, als die durch das Rohr vorhanden, so wird der Zustand stationär, wenn:

$$E_0 + E_1 = 0, \\ \frac{A}{\sigma} = \frac{P}{4\pi k^2} \left(\varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial q}{\partial N}\right).$$

bei der Temperatur der Beobachtung zu setzen ist. Da letztere fast genau 21° war, wird $q = 13,544$ und

$$P_{1000} = 1,3299 \cdot 10^3.$$

Um die von mir benutzte Bezeichnung einzuführen, ersetze ich A durch E_{1000} und habe:

$$(11^{b1}) \quad \mu = q_i - q_a + l \frac{dq}{dN} = \frac{4\pi k^2 E_{1000}}{P_{1000} \cdot \sigma};$$

k^2 ist nach Hrn. O. E. Meyer¹⁾, hier auf Millimeter bezogen, für die Temperatur T :

$$k^2 = \frac{1,775}{1 + 0,03315 T + 0,0002437 T^2}.$$

Der spezifische Widerstand σ ist der Widerstand eines Würfels von 1 mm Seite aus der zu untersuchenden Substanz, gemessen in electrostatischem Maasse. Die Messungen ergeben im Folgenden denselben zunächst bezogen auf Quecksilber = 1, d. h. es ist zu Grunde gelegt ein Widerstand = 0,001 Siemens. Nach Hrn. H. F. Weber²⁾ ist nun

1 Siemens = $0,9550 \cdot 10^{10}$ absolute electromagnetische Widerstandseinheiten, somit

$$1 \text{ Siemens} = \frac{0,9550 \cdot 10^{10}}{v^2} \text{ electrostatische W.-E.}$$

v findet W. Thomson³⁾ $28,25 \cdot 10^{10}$, Maxwell⁴⁾ $28,798 \cdot 10^{10}$, wobei beide die British Association Unit = 10^{10} absoluten W.-E. voraussetzen. Da nun aber 1 Siemens = $0,9536$ B.A.U., so hat man diese Zahlen mit $\frac{0,9550}{0,9536}$ zu multipliciren, um sie auf die Bestimmung von Hrn. H. F. Weber zu reduciren. Ich setze demnach $v = 28,565 \cdot 10^{10}$, indem ich das Mittel nehme, woraus dann folgt:

$$1 \text{ Siemens} = 1,1704 \cdot 10^{-13} \text{ electrostatische W.-E.}$$

Den auf Quecksilber bezogenen specifischen Widerstand hat man also mit $1,1704 \cdot 10^{-16}$ zu multipliciren, um denselben in electrostatischem Maasse zu erhalten.

1) O. E. Meyer, Wied. Ann. 2. p. 394. 1877.

2) H. F. Weber, Phil. Mag. Januar 1878.

3) W. Thomson, Rep. Brit. Assoc. p. 436. 1869.

4) Maxwell, ebenda p. 438. Ich ziehe diese Messungen denen von Weber und Kohlrausch vor.

8. Zur Bestimmung des specifischen Widerstandes des Wassers bediente ich mich, da die Mittel des hiesigen physikalischen Instituts für eine Anwendung der Methode von Hrn. Kohlrausch nicht ausreichten, des Poggen-dorff'schen Inversors (von Hrn. Edlund neu erfunden und als Depolarisator¹⁾ beschrieben). Mein Instrument unterschied sich von dem Edlund'schen nur dadurch, dass die Scheibe 10 Umdrehungen machte, während die Kurbel mit der Hand einmal herumgeführt wurde, und dass die Scheibe nicht aus Buchsbaumholz, sondern aus Ebonit bestand. Eine Buchsbaumscheibe musste ich wegen ungenügender Isolation verwerfen, indem ihr Widerstand nur etwa 35 Millionen Siemens betrug.

Es sei zunächst zwischen den schleifenden Federn des Depolarisators ein Drahtwiderstand eingeschaltet, die Messingbekleidung der einen Seite der Ebonitscheibe sei verbunden mit einem Element, von dem andern Pole desselben gehe die Leitung zum Galvanometer und von diesem zur Messingbekleidung der andern Seite. Man messe den Strom bei ruhendem Depolarisator, wenn die Federn auf die Ansätze der Messingbekleidungen drücken, ferner wenn der Depolarisator mit einer gewissen Geschwindigkeit gedreht wird. Der Quotient δ der erstern Stromstärke durch die zweite werde „Depolarisatorfactor“ genannt.

Wird nun an Stelle des Drahtwiderstandes ein flüssiger Leiter eingeschaltet, so kann eine Polarisation der Polplatten sich nicht ausbilden, weil die Ströme in demselben unaufhörlich ihre Richtung wechseln, ferner übt auch eine etwa vorhandene Polarisation keinen Einfluss aus, da sich dieser ja bei jedem Contactwechsel in entgegengesetztem Sinne geltend macht. Man kann also mit einem Electrolyten ebenso operiren, wie mit einem Drahtwiderstande, resp. aus der bei gedrehtem Depolarisator gemessenen Ablenkung den Widerstand des Electrolyten herleiten.

1) Edlund, Pogg. Ann. 156. p. 273. 1875.

Die Strommessungen wurden mit einem Siemens'schen Galvanometer ausgeführt, welches infolge der aperiodischen Bewegung des glockenförmigen Magnets eine sehr schnelle und sichere Ablesung erlaubte. Da das Fernrohr 4 Meter entfernt war, konnte man Proportionalität des Ausschlages mit der Stromstärke erwarten, und bei einer Zunahme der Ablenkung von 200 auf 476 Scalentheile betrug die Abweichung wirklich nur 0,36 Proc.

Bei den Widerstandsmessungen des Wassers wurde zunächst der Depolarisatorfactor δ bestimmt mit Benutzung einer Rolle von 775 Windungen und etwa 2,9 Siemens Widerstand, indem ein Meidinger'sches Element mit 12000 Siemens (dem Galvanometer und dem Depolarisator) zu einem ungetheilten Stromkreise vereinigt wurde.

Dann erhielt das Galvanometer zwei Rollen (34 000 Windungen, Widerstand 3485 Siemens für 20,72, für andere Temperaturen berechnet nach Hrn. O. Frölich¹⁾), und es wurde seine Empfindlichkeit gemessen, d. h. derjenige Widerstand $\tilde{\omega}$ in Siemens, mit dem die bei der folgenden Messung verwendeten Elemente eine Ablenkung von einem Scalentheil ergeben haben würden. Hierzu war natürlich die Anbringung einer Nebenschliessung erforderlich.

Zwischen den schleifenden Federn des Depolarisators wurde hierauf eine mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllte Röhre [Länge 336,2 mm, Querschnitt 123,40 qmm, also Widerstand, wenn mit Quecksilber gefüllt, $R = 0,0027244$ Siemens] eingeschaltet, und bei gedrehtem Depolarisator die Ablenkung A beobachtet.

Den Schluss machte eine erneute Bestimmung von $\tilde{\omega}$ und δ , deren Mittelwerthe dann für die Rechnung benutzt wurden.

Bei Einschaltung der Röhre würde ohne Polarisation die Ablenkung für Ruhestellung des Depolarisators $A\delta$ Scalentheile gewesen sein, also der Widerstand $\frac{\tilde{\omega}}{A\delta}$ Siemens

1) O. Frölich, Lehre von der Electricität und dem Magnetismus, p. 448. 1878.

betragen; nach Abzug der übrigen Widerstände¹⁾ verbleibe für die Röhre allein W . Da dieselbe mit Quecksilber gefüllt einen Widerstand R besitzt, ist der spezifische Widerstand des Wassers auf Quecksilber bezogen

$$\tau = \frac{W}{R}$$

woraus dann der absolute spezifische Widerstand in electrostatischem Maasse folgt:

$$\sigma = \tau \cdot 1,1704 \cdot 10^{-10}.$$

Es bleibt noch zu bemerken, dass an A eine kleine Correction von meistens $-0,6$ Scalentheilen wegen der Nebenschliessung durch das hölzerne Fussbrett des Depolarisators angebracht wurde.

Die Röhre wurde mit Hülfe von ungeschwefelten, sorgfältig gereinigten Gummischlauchstücken wasserdicht in seitlichen Löchern zweier Glasgefässe befestigt. Dieser Apparat blieb stets mit destillirtem Wasser gefüllt, vor jedem Versuche wurde er mit dem zu untersuchenden Wasser zuerst ausgespült und dann gefüllt. Die Temperatur, welche von der Lufttemperatur nur wenig abwich, wurde bestimmt. Die platinirten ebenen Platinelectroden wurden an die Enden der Röhre angedrückt.

Weiter unten werde ich zeigen, dass die Anwendung des Depolarisators zu Widerstandsmessungen zwei verschiedene Fehlerquellen mit sich führt; aus einer Discussion derselben geht aber hervor, dass sie bei allen hier mitgetheilten Versuchen einen merklichen Einfluss nicht gehabt haben können.

Man hat hierfür ein directes Kriterium, indem nämlich weder bei der Bestimmung des Depolarisatorfactor, noch bei Einschaltung der Flüssigkeit eine Veränderung der Drehungsgeschwindigkeit eine Zu- oder Abnahme der Ablenkung zur Folge haben darf.

In der That stieg nun durch Verdoppelung der Drehungsgeschwindigkeit (von 120 auf 240 Stromwechsel in der

1) Stets fast genau 4000 Siemens.

Secunde) bei einem Vorversuche zur Ermittlung von δ die Ablenkung von 134,72 auf 134,75, und bei einer Messung mit destillirtem Wasser von 43,07 auf 43,25. Aehnliche Resultate wurden oft erhalten.

Zur Prüfung des Verfahrens wurde der spezifische Widerstand einer verdünnten Kochsalzlösung und einer concentrirten Bittersalzlösung nach demselben bestimmt, nur mit der Abänderung, dass eine Röhre mit dem Quecksilberwiderstande 0,019666 gewählt, und bei allen Beobachtungen eine Rolle mit 775 Windungen benutzt wurde.

20. August 1879.

	Spec. Gew.	Temp.	δ	ω	A	$\frac{\omega}{A\delta}$	W
NaCl	1,0345 bei 17,3°	20,80	2,092	$2,3828 \cdot 10^6$	358,3	3171	3071
MgSO ₄	1,1880 bei 21,0°	21,07	2,082	$2,3836 \cdot 10^6$	279,3	4098	3998

Hieraus folgt die Leitungsfähigkeit k bezogen auf Quecksilber:

	$k \cdot 10^8$ beob.	ber.	Diff.	in Proc.
NaCl-Lösung	640,3	661,5	21,2	3,2
MgSO ₄ -Lösung	491,8	492,5	0,7	0,2

Die berechneten Werthe sind nach den Daten von Hrn. Kohlrausch¹⁾ erhalten, die beobachteten weichen von ihnen nur unbedeutend ab.

Bei der Kochsalzlösung ist vielleicht noch ein kleiner Rest von Polarisation geblieben; bei den Versuchen mit destillirtem Wasser ist ihr Einfluss wegen der (4 mal) grössern Electrodenfläche und der geringen Stromstärke jedenfalls viel unbedeutender, wie auch vergleichende Versuche mit blanken und platinirten Platinelectroden für Kochsalzlösung und Wasser zeigten.

Gegen die angewandte Methode der Widerstandsbestimmung könnte man ferner den Einwand erheben, dass

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. 154. p. 217. 1875. Wied. Ann. 6. p. 50. 1879.

bei der eigentlichen Messung andere Galvanometerrollen benutzt wurden, als bei der Ermittlung des Depolarisatorfactors, woher ein Fehler infolge der Verschiedenheit der Extraströme im Galvanometer entstehen könnte.

Zur Schätzung des Einflusses dieser Fehlerquelle bestimmte ich den Widerstand von drei Wasserproben einmal (I) genau wie oben angegeben, dann aber (II) unter Benutzung derselben beiden Rollen mit geringem Widerstande für alle Operationen; um eine genügende Ablenkung nach Einschaltung der Wasserröhre zu erzielen, musste das Galvanometer astasirt und die electromotorische Kraft bedeutend gesteigert werden (5 Chromsäureelemente). Ich erhielt:

27. und 28. August 1879.

	Temp.	δ	ω	A	W	σ	σ reduc.
{ I	21,17	2,073	$2,4184 \cdot 10^8$	60,57	$1,9219 \cdot 10^6$	$8,256 \cdot 10^{-8}$	—
{ II	21,32	2,063	$7,4497 \cdot 10^7$	19,25	$1,8864 \cdot 10^6$	$8,104 \cdot 10^{-8}$	$8,133 \cdot 10^{-8}$
{ I	20,92	2,078	$2,4076 \cdot 10^8$	60,36	$1,9151 \cdot 10^6$	$8,227 \cdot 10^{-8}$	$8,219 \cdot 10^{-8}$
{ II	20,96	2,062	$7,2732 \cdot 10^7$	18,58	$1,8984 \cdot 10^6$	$8,155 \cdot 10^{-8}$	—
{ I	20,77	2,078	$2,4076 \cdot 10^8$	72,35	$1,5970 \cdot 10^6$	$6,860 \cdot 10^{-8}$	$6,837 \cdot 10^{-8}$
{ II	20,91	2,062	$7,2732 \cdot 10^7$	22,68	$1,5552 \cdot 10^6$	$6,681 \cdot 10^{-8}$	—

Die Untersuchungen von Hrn. Kohlrausch¹⁾ zeigen, dass die Temperaturcoefficienten des Leitungsvermögens für sehr verdünnte Lösungen — und destillirtes Wasser ist diesen zuzurechnen — sich wenig von dem für die Reibung unterscheiden, daher habe ich oben, wie im Folgenden zur Reduction des Widerstandes den Temperaturcoefficienten der Reibung benutzt.²⁾

Die Messungen I ergaben somit den Widerstand um 1,49, 2,28, 0,78, im Mittel 1,52 Proc. grösser als II. Da diese geringe Abweichung in dem Sinne liegt, wie der Einfluss der Extraströme bei I es erwarten lässt, so habe ich

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 193. 1879.

2) Demnach hat man in der Formel (11^{b1}) k^2 für diejenige Temperatur zu nehmen, bei der σ bestimmt wurde. Beide Temperaturen waren stets nur wenig verschieden.

sämmtliche nach I erhaltenen Widerstände um 1,52 Proc. verringert.

9. Das Wasser, mit dem die electromotorische Kraft im April 1879 bestimmt wurde, war zu gleichen Theilen 2 Ballons entnommen, von deren Inhalt im August noch der grösste Theil unvermischt übrig war. Am 8. August 1879 erhielt ich für diese:

$$\sigma = 6,280 \cdot 10^{-8}, \text{ resp. } 9,680 \cdot 10^{-8}.$$

Schätzt man für die Beobachtungen vom 23. April 1879 den Widerstand dem Mittel gleich: $7,980 \cdot 10^{-8}$, so ergeben nach (11b') die Röhren 40, 41, 42¹⁾ frisch für $\varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial \varphi}{\partial N}$ 3,750, gereinigt 3,600.

Da dieser Werth nur als eine vorläufige Näherung angesehen werden konnte, machte ich zur Ermittlung von $\varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial \varphi}{\partial N}$ noch neue Beobachtungen mit 2 Sorten von Wasser, wo stets sofort nach Messung der electromotorischen Kraft eine Bestimmung des Widerstandes folgte.

In nachstehender Tabelle sind alle Widerstandsmessungen vereinigt.

Dat.	Temp.	δ	$\omega \cdot 10^{-6}$	A	$W \cdot 10^{-6}$	$\sigma \cdot 10^8$	$\frac{1}{r} \cdot 10^9$
14/8. 79. *)	21,00	2,111	2,371	101,80	1,0995	4,653	2,515
14/8. 79. **)	21,10	2,084	2,483	107,62	1,1030	4,668	2,507
15/8. 79.	21,26	2,091	2,367	101,85	1,1073	4,685	2,498
21/8. 79.	20,86	2,080	2,445	103,42	1,1323	4,791	2,443
23/8. 79.	21,12	2,085	2,413	100,96	1,1425	4,834	2,421
24/8. 79.	21,21	2,101	2,410	100,76	1,1345	4,801	2,438
27/8. 79.	21,17	2,073	2,415	60,57	1,9195	8,123	1,441
28/8. 79.	20,92	2,062	2,408	60,36	1,9150	8,104	1,444

*) Vormittags. **) Nachmittags.

Die Ablenkungen A sind schon wegen der Nebenschliessung durch den Fuss des Depolarisators corrigirt, ebenso ist bei W bereits der Widerstand ausser der Röhre (4000 S.-E.) in Abzug gebracht. Die letzte Columne enthält die Leitungsfähigkeit auf Quecksilber bezogen. Zur

1) S. oben p. 526.

Vergleichung sei daran erinnert, dass Hr. Kohlrausch¹⁾ dieselbe für ein mit Benutzung eines Platinkühlers destillirtes Wasser $= 0,71 \cdot 10^{-10}$ fand, dass sie aber durch bloße Berührung mit der Luft in 44 Tagen bei einer andern Probe von $0,78 \cdot 10^{-10}$ auf $30 \cdot 10^{-10}$ stieg.

Auffällig könnte die wenn auch geringe Zunahme des Widerstandes für die späteren Beobachtungen bei der ersten Füllung des Ballons erscheinen, doch erklärt sich dieselbe leicht daraus, dass die tieferen Schichten geringe, trotz der sorgfältigen Reinigung noch übrig gebliebene Unreinheiten vom Boden des Ballons aufnahmen, wodurch ihre Leitungsfähigkeit gegen die oberen steigen musste.

Von den Electrometerbeobachtungen folgen diejenigen, welche ich für die zuverlässigsten halte. Die angegebenen electromotorischen Kräfte sind gemessen, nachdem der Wasserstrom etwa 1 Minute gedauert hatte. Bei der ersten Füllung betrug die Abnahme derselben in 10 Minuten Strömung 5 bis 10, für die zweite Füllung nur 1 bis 3 Proc. Die Röhren waren gereinigt.²⁾ Es bedeutet d die Ablenkung für 1 Daniell (mit ZnSO_4)³⁾, p den Druck, A die Ablenkung des Electrometers bei strömendem Wasser, E_{1000} die auf $p = 1000$ reducirte electromotorische Kraft in d , $\mu = \varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial \varphi}{\partial N}$, berechnet nach Formel (11b'), ist bereits durch Multiplication mit 0,9282 auf Normaldaniell zurückgeführt.

Dat.	d	Röhre	p	A	E_{1000}	$\sigma \cdot 10^6$	μ	Mittel
14/8. 79	140,0	41	887	262,4	2,113	4,653	3,926	} $\pm 4,002$ $\pm 0,078$
	—	42	849	248,9	2,094	—	3,890	
15/8. 79	120,0	42	995	267,4	2,240	4,685	4,105	
	—	41	990	265,6	2,235	—	4,096	
21/8. 79	135,0	41	999	297,8	2,210	4,791	3,995	} $\pm 3,869$ $\pm 0,046$
27/8. 79	66,0	41	1010	253,4	3,695	8,123	3,915	
	—	43	1004	245,9	3,607	—	3,822	} $\pm 0,046$

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. Ergbd. S. p. 7 u. 9. 1876.

2) S. oben p. 524.

3) S. oben p. 516.

Die hier erhaltenen Werthe des „electrischen Momentes“ $\mu = \varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial \varphi}{\partial N}$ für Wasser und Glas, nämlich 4,002, resp. 3,869 Daniell, weichen nur um 3 Proc. ab, obwohl das Wasser der zweiten Füllung nahe den doppelten Widerstand hatte, und ihr Mittel,

3,936 Daniell,

ist in guter Uebereinstimmung mit dem Werthe 3,9346, welchen Hr. Helmholtz¹⁾ aus den Beobachtungen des Hrn. Quincke über Fortführung des Wassers in Capillarröhren durch den electrischen Strom berechnet.

Es möge noch hinzugefügt werden, dass der kleinste Werth, den $\varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial \varphi}{\partial N}$ nach einer 10 Minuten langen Dauer des Wasserstromes annahm, für die erste Füllung 3,650, für die zweite 3,712 betrug.

10. Mit dem Wasser der ersten Füllung habe ich ferner einige vergleichende Versuche für die Röhren 21 und 22' gemacht, welche sich sehr weit von Poiseuille's Gesetz entfernen. Um auch hier eine Ableitung von der untern Electrode zu vermeiden, wurde das Auffangegefäß isolirt und so tief gestellt, dass sich der Wasserstrahl schon vor Erreichung desselben in Tropfen auflöste. Obwohl selbstverständlich die an die Erfüllung von Poiseuille's Gesetz gebundene Formel (11b') hier nicht mehr gilt, berechne ich doch $\mu = \varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial \varphi}{\partial N}$ nach derselben:

Dat.	d	Röhre	p	nach Minuten	A	$E_{1000}(\ln d)$	$\sigma \cdot 10^9$	μ
23/8. 79	130,0	43	1028	1,5	321,7	2,407	4,834	4,289
	—	—	—	10	305,6	2,287	—	4,076
	—	21	1007	1	170,3	1,301	—	2,319
24/8. 79	145,0	21	1000	1	206,7	1,426	4,801	2,553
	—	—	—	5	181,7	1,253	—	2,244
	—	22'	996	1	160,6	1,112	—	1,991

Man erkennt deutlich eine Abnahme mit der Röhrenweite; übrigens würde dieselbe noch geringer ausfallen,

1) Helmholtz, Wied. Ann. 7. p. 361. 1879.

wenn man statt der am Manometer abgelesenen Druckhöhe die eigentlich einzuführende Druckdifferenz zwischen den Enden der Röhre einsetzen könnte.

Galvanometerversuche. — 11. Verbindet man die Electroden mit einem Galvanometer, dessen Widerstand sehr klein ist gegen den des Wassers in der Röhre, so gleicht sich die durch den Wasserstrom mitgeführte Electricität fast ausschliesslich durch das Galvanometer aus, und die Stromstärke wird in electrostatischem Maasse nach Hrn. Helmholtz¹⁾:

$$(14d) \quad \mathfrak{S} = 2u(\varphi_i - \varphi_a),$$

wo u die mittlere Geschwindigkeit des Wassers bedeutet.

Zur Gültigkeit dieser Formel ist wieder erforderlich, dass die Röhre bereits dem Poiseuille'schen Gesetze folgt; sollte eine Gleitung der Flüssigkeit an der Wand stattfinden, so würde man auch hier haben:

$$(14d') \quad \mathfrak{S} = 2u\left(\varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial \varphi}{\partial N}\right).$$

Ich prüfte diese Formel durch Beobachtungen mit dem Wasser der ersten Füllung an der Röhre 41, welche der obigen Bedingung nahezu genügt, und fügte noch einige Messungen an 21 und 22' der Vergleichung wegen hinzu.

Am 26. August 1879 wurde zunächst die Empfindlichkeit des Plath'schen Galvanometers bestimmt, es war:

$$1 \text{ mm} = \frac{1}{1,377 \cdot 10^9} \frac{\text{Meidinger}}{\text{Siemens}}.$$

Da das Meidinger'sche Element mit Hülfe des Electrometers = 0,9360 Normaldaniell gefunden war, so ist:

$$1 \text{ mm Ablenkung} = \frac{0,9360}{1,377 \cdot 10^9} \frac{\text{Daniell}}{\text{Siemens}}.$$

Ferner ist nach Hrn. Kohlrausch²⁾ 1 Daniell = 11,71 Siemens. Weber, und somit:

$$1 \text{ mm Ablenkung} = \frac{0,9360 \cdot 11,71}{1,377 \cdot 10^9} \text{ Weber'sche abs. Stromeinh.}$$

1) Helmholtz, Wied. Ann. 7. p. 380. 1879.

2) Kohlrausch, Pogg. Ann. 141. p. 458. 1870.

denen:

$$\frac{0,9860 \cdot 11,71 \cdot 28,565 \cdot 10^{10}}{1,377 \cdot 10^9} = 2274 \text{ electrost. Einh. entsprechen.}$$

Der Querschnitt von 41 ist 0,1653 qmm; für einen Druck von 994 wurde in 4 Sec. das Ausflussvolumen beobachtet 289,1 cmm, woraus $u = 1749$ und auf den bei der eigentlichen Beobachtung herrschenden Druck von 993 mm reducirt = 1747 mm/Secunde sich ergibt.

Die Leitung von den Electroden zu den in Ebonit eingelassenen Klemmschrauben des Galvanometers wurde nur über Siegellackstützen geführt, sodass eine Störung durch Nebenschliessungen und fremde electromotorische Kräfte ausgeschlossen war. Die Ablenkungen von dem Stande für ruhendes Wasser aus gerechnet, waren nach Oeffnung des Hahnes:

$$3,1 \quad 3,0 \quad 2,75 \quad 2,6 \text{ mm}^1),$$

woraus die Werthe von $\varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial \varphi}{\partial N}$ folgen:

$$\begin{array}{cccc} 2,02 & 1,95 & 1,79 & 1,69 \text{ electrostat. Einh.} \\ = 5,15 & 4,99 & 4,57 & 4,32 \text{ Daniell.} \end{array}$$

Die Ablenkung durch 2 Meidinger, die mit Galvanometer und Röhre zu einem Stromkreise verbunden waren, betrug 2,28 mm; wie später gezeigt werden wird, lässt sich mit Benutzung hiervon die früher mit E_{1000} bezeichnete electromotorische Kraft und weiter aus dieser $\varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial \varphi}{\partial N}$ nach (11b') berechnen. Ich erhielt so:

$$4,95 \quad 4,79 \quad 4,39 \quad 4,15 \text{ Daniell.}$$

Man erkennt bei näherer Betrachtung, dass zu einer vollen Uebereinstimmung der nach (11b') und (14d') berechneten Resultate die strenge Erfüllung des Poiseuille'schen Gesetzes und die Richtigkeit des benutzten Werthes von σ erfordert wird.

Da sich später zeigen wird, dass die Nichterfüllung des Poiseuille'schen Gesetzes ein sehr starkes Anwachsen

1) Eine Correction wegen der Polarisation ist hier nicht erforderlich.

der nach (14d') berechneten electrischen Momente zur Folge hat, so schreibe ich die obige kleine Differenz einer geringen Abweichung von demselben zu.

Auch von dem aus Electrometerbeobachtungen gefundenen Werthe von $\varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial \varphi}{\partial N}$ (4,002 Daniell) für die erste Füllung weicht der hier erhaltene Werth (5,15 bis 4,32) nicht mehr ab, als man bei den geringen Ablenkungen des Galvanometers erwarten durfte, und man kann daher diese Versuche als eine Bestätigung der Formel (14d) ansehen.

Am Tage vorher war eine Beobachtung mit derselben Röhre 41 ohne besondere Vorsichtsmassregeln zur Isolation gemacht; ich erhielt nach Formel (14d) die mit den vorigen nahe übereinstimmenden Werthe des electrischen Momentes: 4,93, 4,85 und 4,68 Daniell.

Das Verhalten weiterer Röhren ist aus folgenden Beobachtungen ersichtlich:

$$25. \text{ August } 1879. \quad 1 \text{ mm Abl.} = \frac{1}{1,340.109} \frac{\text{Meid.}}{\text{Siem.}}$$

Wasser der ersten Füllung.

Röhre	p	A beob.	A	u. beob.	μ ber.	reduc.
21	1014	38,9	reduc.	38,77	7342	15,81
	1012	34,0	auf $p =$	33,97	für $p =$	13,82
	1010	31,95	1011	31,98	1011	12,99
22'	1022	102,0	auf $p =$	100,70	9605	31,28
	1010	95,15	1009	95,06	für $p =$	29,53
	997	92,75		93,87	1009	29,16
						31,00

Hierin ist die Reduction der Ablenkungen A unter Annahme der Proportionalität mit p gemacht. Die A sind mit Polarisation behaftet, und die 7. Columnne enthält die mit ihnen berechneten Werthe des electrischen Momentes. Da ferner der specifische Widerstand des Wassers ($4,801 \cdot 10^{-8}$ in electrostatischem Maasse, $4,102 \cdot 10^8$ bezogen auf Quecksilber), sowie die Dimensionen der Röhren bekannt waren, so liess sich diejenige Ablenkung berechnen, welche ohne Polarisation durch 1 Meidinger erzeugt wäre, und es er-

gab s
teten
letzter
schwi
cunde

I
um O
berec
stätig
mung
beoba
den C
erhalt

I
tende
schen
jenige
von K

I
dinge
berec

nahe
achtu
I
die h
mente
tere
dieser

1)
2)
lösung
3)
4)
5)

gab sich so 22,06 für 21 und 84,04 für 22¹⁾, die beobachteten Ablenkungen waren 22,33 resp. 79,00. Bei 21 ist letztere sogar etwas grösser, was zunächst auf einen verschwindenden Einfluss der Polarisation während der 20 Sekunden des Stromschlusses bei dieser Röhre schliessen lässt.

In der That nahm in 80 Sekunden die Ablenkung nur um $0,5 = 2\frac{1}{2}$ Proc. ab, und die Uebereinstimmung der berechneten und beobachteten²⁾ Ablenkung ist eine Bestätigung für die Genauigkeit der Widerstandsbestimmung. Für 22' beträgt die Polarisation 6,38 Proc. der beobachteten und μ reducirt ist aus der vorhergehenden Columnne durch Vergrösserung um denselben Betrag erhalten.³⁾

Die so gefundenen Werthe zeigen eine sehr bedeutende Zunahme mit wachsender Abweichung vom Poiseuille'schen Gesetze und sind etwa derselben Ordnung wie diejenigen, welche Hr. Helmholtz aus den Beobachtungen von Hrn. Edlund erhält.⁴⁾

Benutzt man die gemessenen Ablenkungen durch 1 Meidinger um E_{1000} , und dann $\varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial \varphi}{\partial N}$ nach (11d) zu berechnen, so ergibt sich:

Röhre 21	:	3,102	2,716	2,558
22'	:	2,281	2,153	2,126

nahe entsprechend den oben⁵⁾ aus den Electrometerbeobachtungen hergeleiteten Werthen.

Ich brauche wohl kaum besonders hervorzuheben, dass die hier mitgetheilten Berechnungen des electrischen Momentes nur den Zweck haben, die Abweichungen für weitere Röhren zu zeigen, und nicht etwa als Bestimmungen dieser Grösse anzusehen sind.

1) Auch auf die Temperatur ist Rücksicht genommen.

2) Das Ueberwiegen derselben ist vielleicht auf Bildung von Glaslösung zurückzuführen.

3) Ueber die Berechtigung hierzu s. Wied. Ann. 5. p. 16. 1878.

4) Edlund, Wied. Ann. 7. p. 382. 1879.

5) s. o. p. 537.

12. Ich gehe nun zu denjenigen Versuchen über, welche für weitere Röhren experimentell das Gesetz feststellen sollten, nach dem für eine gleiche mittlere Geschwindigkeit des Wassers die electromotorische Kraft vom Querschnitt abhängt.

Die angewandte Methode habe ich bereits mitgetheilt.¹⁾ Sie beruht auf den (schon von Hrn. Edlund gemachten) Voraussetzungen, deren Zulässigkeit a. a. O. gezeigt ist, dass: 1) für die hier in Betracht kommenden schwachen Ströme die Polarisation der Stromstärke proportional, und 2) dieselbe für ruhendes wie für strömendes Wasser ist.

Das mit der Röhre zu einem Stromkreise verbundene Galvanometer beschreibe nach Oeffnen des Wasserhahnes einen Bogen entsprechend A Scalentheilen, nach dem Wiederschliessen desselben rückwärts A' , ferner nach Einschaltung eines Daniell in denselben Stromkreis i_2 , nach Wiederausschaltung i'_2 , so wird die electromotorische Kraft in Daniells:

$$E = \frac{A}{i_2} = \frac{A'}{i'_2}.$$

Aus der von Hrn. Helmholtz entwickelten Theorie erkennt man ohne Schwierigkeit, dass unter obigen Voraussetzungen dieser Werth der electromotorischen Kraft identisch wird mit demjenigen, den ein Electrometer gegeben hätte.²⁾

1) Dorn, Wied. Ann. 5. p. 23 ff. 1878.

2) Der Wasserstrom führe in der Zeiteinheit eine electrostatisch gemessene Electricitätsmenge e_0 durch den Querschnitt. Sind die Electroden mit einem Electrometer verbunden, so steigert sich die Potentialdifferenz derselben. Ist dieselbe E , so treibt sie rückwärts durch den Querschnitt in der Zeiteinheit die Electricitätsmenge:

$$e_1 = \frac{E \cdot Q}{\sigma \cdot L},$$

und der Zustand wird stationär, wenn $e_0 = e_1$, also ergibt eine Electrometermessung:

$$E = \frac{e_0 \sigma L}{Q} = \text{electrostat. Einh.} = \frac{e_0 \sigma L}{Q A} \text{ D., wenn } 1 \text{ D.} = A \text{ electst. Einh.}$$

Wird andererseits ein Galvanometer von hinreichend geringem Widerstand benutzt, so fließt e_0 durch dasselbe ab. Die entstehende

13. Da es mir nicht gelang, eine einfache Beziehung zwischen der Ausflussgeschwindigkeit und der Stromstärke (resp. electromot. Kraft) aufzufinden, so schlug ich zur Reduction aller Beobachtungen auf eine bestimmte Geschwindigkeit ($u = 8$ m/Secunde) einen indirecten Weg ein. Ich beobachtete für mehrere Drucke die Ausflussmenge, welche durch den Querschnitt dividirt die Geschwindigkeit ergibt, berechnete hiernach eine Interpolationsformel:

$$p = xu + yu^2,$$

welche den zu $u = 8$ m/Secunde gehörigen Druck p_s zu bestimmen erlaubte, und reducirte die bei anderen Drucken erhaltenen electromotorischen Kräfte auf p_s unter der Annahme der Proportionalität.

Auf die Bedenken, welche Hr. Edlund gegen die letztere Voraussetzung erhebt¹⁾, komme ich später zurück; innerhalb des hier erforderlichen Bereiches habe ich die Proportionalität von Druck und electromotorischer Kraft bis auf Bruchtheile eines Procentes nachgewiesen.²⁾

Bei den Beobachtungen der Ausflussmenge wurde der Hahn geöffnet, das Auffangegefäß mit einem Secundenschlage untergeschoben und wieder vorgezogen, und dann erst der Hahn geschlossen, wodurch man nur mit der stationären Strömung operirt und die Unregelmässigkeiten derselben beim Oeffnen und Schliessen des Hahnes vermeidet.

Für die Röhren 1 bis 16 wurden die Constanten x und y nach der Methode der kleinsten Quadrate aus 5

Polarisation schwäche den Strom im Verhältnisse $1 : 1 - f$, so wird, wenn einer electrostatischen Stromeinheit γ Scalentheile entsprechen, die Ablenkung sein:

$$A = e_0 (1 - f) \gamma.$$

Die Ablenkung durch ein Daniell wird:

$$i_2 = \frac{AQ(1-f)\gamma}{\sigma L}, \quad \text{woher:} \quad \frac{A}{i_2} = \frac{e_0 \sigma L}{Q A} \text{ Daniell}$$

mit dem Obigen übereinstimmend.

1) Edlund, Wied. Ann. 8. p. 121. 1879.

2) Dorn, Wied. Ann. 5. p. 34 u. 35. 1878.

bis 7 Beobachtungen für sehr verschiedene p (meistens ca. 300 bis 1300 mm) berechnet; der mittlere Fehler von p war:

für 1¹⁾ 2 10 11 12 13 15 15' 16
in Proc.: 1,3 0,4 0,2 0,25 0,8 0,4 1,0 0,5 1,6,
sodass jedenfalls p_s nur mit einer geringen Unsicherheit behaftet ist.

Später habe ich mich begnügt, x und y aus zwei Beobachtungen für solche Drucke abzuleiten, zwischen denen p_s liegt.

In folgender Tabelle sind die x , y und p_s angegeben und der bequemern Uebersicht wegen Länge und Querschnitt der Röhren beigelegt.

Röhre	Länge	Querschn.	x	y	p_s
	mm	qmm			
1	331,0	18,358	31,87	15,84	1268,6
2	217,5	12,182	25,54	13,92	1095,0
7	68,0	4,786	—	—	659,0*
10	100,0	2,757	23,08	7,813	684,7
11	49,7	2,757	11,82	6,337	500,1
12	99,9	0,8376	22,98	14,52	1113,1
13	49,7	0,8376	20,14	8,594	711,2
15	100,55	4,767	18,68	7,235	612,6
15'	149,7	4,757	22,08	8,283	706,8
16	300,15	13,492	27,42	11,75	971,3
21	100,97	0,6820	24,99	15,82	1212,4
22	150,92	3,9022	23,95	8,488	734,9
22'	150,9	3,9372	25,00	8,747	759,8
23	304,31	7,6605	25,27	10,67	885,3
24	502,29	13,2866	51,72	9,074	994,5

* Durch eine directe Interpolation aus den Beobachtungen erhalten.

Ich erinnere daran, dass die Röhren 1—16 verschiedenen, 21—24 aber aus einem Hafen gezogen waren.

Für einige der Röhren berechnete ich aus obigen Formeln noch den Druck für 3, 5, 10 m/Secunde, der freilich mehrfach ausserhalb der Beobachtungen liegt, die zur Bestimmung von x und y dienen.

1) Ich wähle hier arabische Ziffern für die Röhren.

Röhre	P_3	P_5	P_{10}
12	199,7	477,9	1681,8
10	139,6	310,9	1012,1
15	121,1	274,3	910,3
8	201,9	475,6	1647,2
1	238,1	555,3	1902,4

Die Quotienten: $\frac{P_5}{P_3}, \frac{P_8}{P_3}, \frac{P_{10}}{P_3}$ weichen von ihren Mittelwerthen 2,326, 2,270, 3,397 nur um resp. 3, 2 und 3 Proc. ab, und es werden daher die electromotorischen Kräfte (und Stromstärken), welche die verschiedenen Röhren für $u = 3, 5, 10$ ergeben, denen für $u = 8$ nahe proportional sein, sodass ein für letztern Werth erlangtes Resultat zugleich für ein ziemliches Intervall gültig bleibt.

14. In folgender Tabelle ist eine Anzahl meiner Beobachtungen vereinigt und zugleich in eine Form gebracht, welche ihre Vergleichung erleichtert.

A resp. A' ist die Ablenkung des Galvanometers durch den Wasserstrom, i_2, i_2' durch 1 Daniell (mit ZnSO_4), wenn zugleich die Röhre im Stromkreise war. $E_{1000}^{1)}$, E_8 sind die electromotorischen Kräfte für $p = 1000$ resp. $= p_8$, und E_8 entspricht somit einer bestimmten Geschwindigkeit, $u = 8$ m/Sec. des Wasserstroms.

Die zu E_8 gehörige Stromstärke würde sein (und zwar von der Polarisation befreit): $\frac{E_8 Q}{L \sigma}$, wo Q Querschnitt, L Länge der Röhre, σ der spezifische Widerstand des Wassers.

Die unter $\frac{E_8 Q 100}{L}$ angegebenen Grössen unterscheiden sich hiervon nur durch den Factor 100σ und sind also bei Versuchen mit verschiedenen Röhren, aber demselben Wasser der Stromstärke proportional.

Um Versuche mit einer andern Wassersorte hiermit vergleichbar zu machen, sind die Mittel der $\frac{E_8 Q 100}{L}$ für die beiden Versuchsreihen gemeinsamen Röhren berechnet und

1) Berechnet nach $\frac{1}{2} \cdot \frac{1000}{p} \left(\frac{A}{i_2} + \frac{A'}{i_2'} \right)$ oder auch $\frac{1000}{p} \frac{A + A'}{i_2 + i_2'}$.

die Resultate der zweiten mit ihrem Quotienten f multiplicirt. Wo keine Röhren gemeinsam waren, ist eine graphische Interpolation ausgeführt. Die zwischen zwei Strichen stehenden Versuche beziehen sich auf Wasser derselben Füllung; auf jede der angegebenen Messungen folgten im Laufe weniger Minuten noch mehrere, die ich nicht mittheile.

Die Röhre II hatte meistens Goldelectroden, die übrigen Platinelectroden, und zwar sind dieselben bei den späteren Versuchen grösser gewählt.

Röhren von verschiedenem Glase.

A. Gereinigt mit Ammoniak, kalter Schwefelsäure¹⁾ und kaltem Wasser, nicht getrocknet.

Dat.	Röhre	p	A	A'	i_2	i'_2	E_{1000}	E_8	$\frac{E_8 Q \cdot 100}{L}$	f	$f \frac{E_8 Q \cdot 100}{L}$
15/3. 78.	13	1247	41,1	41,8	31,8	32,4	1,035	0,736	1,240	1,194	1,480
	11	1249	98,1	100,1	97,5	98,4	1,172	0,586	3,252	—	(3,881)
	2	1197	85,0	88,15	99,3	102,6	0,810	0,887	4,967	—	5,929
	1	1205	91,1	92,75	105,9	108,0	0,717	0,910	5,045	—	6,023
	10	1249	79,0	80,15	53,7	55,0	0,713	0,488	1,346	—	(1,606)
18/3. 78.	13	1241	42,75	42,78	33,2	33,25	1,038	0,738	1,243	1,360	1,692
	10	1252	72,67	73,7	53,25	54,05	1,893	0,746	2,056	—	2,797
	2	1236	87,67	90,13	102,45	104,55	0,695	0,761	4,261	—	5,797
	1	1218	85,3	87,2	108,6	110,4	0,646	0,819	4,543	—	6,180
	7	1242	90,33	97,17	121,1	129,1	0,601	0,396	2,788	—	3,793
30/3. 78.	12	1152	28,17	28,24	20,19	20,31	1,209	1,346	1,128	1,600	1,805
	10	1214	74,5	76,05	62,42	63,77	0,981	0,672	1,852	—	2,963
	15	1159	96,43	96,97	105,50	107,05	0,785	0,481	2,279	—	3,647
	2	1121	72,17	75,92	117,82	123,52	0,548	0,600	3,358	—	5,373
	1	1162	86,65	88,70	128,55	131,85	0,580	0,735	4,077	—	6,522
3/4. 78.	12	1254	32,95	32,90	13,67	13,90	1,904	2,119	1,777	1,000	1,777
	10	1238	78,80	79,43	40,33	40,70	1,577	1,080	2,977	—	2,977
	15	1240	105,93	106,57	69,07	69,00	1,241	0,760	3,604	—	3,604
	2	1155	81,53	83,93	79,00	81,93	0,890	0,974	5,456	—	5,456
	1	1190	93,25	93,90	84,85	85,60	0,923	1,171	6,494	—	6,494

Die Werthe von p , A , A' sind hier die Mittel von 2 — 5 Beobachtungen. Die aus den einzelnen Beobachtungen berechneten E_{1000} zeigten eine langsame Abnahme.

¹⁾ Hier wie in allen anderen Fällen waren einige Tropfen HNO_3 zugesetzt.

B. Gereinigt mit heisser Schwefelsäure, kaltem Wasser, nicht getrocknet. Angegeben ist die erste Beobachtung, die folgenden zeigten eine ziemlich schnelle Abnahme der electromotorischen Kraft.

Dat.	Röhre	p	A	A'	i_2	i'_2	E_{1000}	E_3	$\frac{E_3 Q \cdot 100}{L}$	f	$f \frac{E_3 Q \cdot 100}{L}$
19/4. 78.	12	1284	24,4	25,6	14,90	15,40	1,285	1,430	1,199	1,272	1,525
	10	1258	65,5	65,7	44,47	45,10	1,164	0,797	2,197	—	2,796
	15	1204	85,9	86,4	75,03	75,87	0,949	0,581	2,756	—	3,506
	2	1182	72,8	77,8	87,97	90,83	0,710	0,778	4,354	—	5,540
	1	1214	86,0	86,9	90,07	91,70	0,783	0,994	5,512	—	7,013
20/4. 78.	12	1337	28,2	28,6	15,00	15,27	1,420	1,581	1,325	1,209	1,602
	10	1310	76,5	77,8	44,73	45,20	1,310	0,897	2,472	—	2,988
	15	1254	114,4	115,9	75,07	76,07	1,215	0,744	3,529	—	4,265
	2	1190	79,3	80,1	92,30	94,20	0,718	0,787	4,405	—	5,324
	1	1194	79,5	80,4	91,13	92,53	0,729	0,925	5,130	—	6,200
22/4. 78.	12	1204	27,6	28,4	15,45	15,45	1,505	1,675	1,404	1,213	1,704
	10	1158	64,9	66,5	44,97	45,77	1,250	0,856	2,360	—	2,863
	15	1221	103,8	105,0	75,40	76,33	1,127	0,690	3,273	—	3,970
	2	1165	71,0	72,0	96,23	98,30	0,631	0,691	3,870	—	(4,695)
	1	1078	83,0	83,3	91,77	92,43	0,838	1,063	5,893	—	7,148
24/4. 78.	12	1333	26,1	26,6	15,67	15,77	1,258	1,400	1,173	1,292	1,516
	10	1283	62,7	63,5	46,20	46,73	1,059	0,725	1,998	—	2,583
	15	1287	113,8	115,0	77,77	78,83	1,135	0,695	3,296	—	4,260
	16	1356	104,3	105,9	74,27	75,57	1,035	1,005	4,516	—	5,837

C. Dünner Schellacküberzug.

In den ersten zwei Beobachtungsreihen Mittel, dann erste Beobachtungen. Langsame Abnahme.

Dat.	Röhre	p	A	A'	i_2	i'_2	E_{1000}	E_3	$\frac{E_3 Q \cdot 100}{L}$	f	$f \frac{E_3 Q \cdot 100}{L}$
6/4. 78.	10	1242	73,17	73,50	41,93	42,40	1,400	0,959	2,643	1,186	3,133
	15	1134	88,43	88,90	70,23	70,50	1,112	0,681	3,228	—	3,826
	2	1167	72,27	73,57	80,30	81,73	0,771	0,845	4,729	—	5,607
	1	1198	73,15	73,65	85,45	85,90	0,715	0,907	5,030	—	5,964
9/4. 78.	10	1213	69,23	70,23	39,73	40,20	1,438	0,985	2,715	1,157	3,140
	15	1209	95,90	96,83	67,13	67,67	1,183	0,725	3,435	—	3,974
	2	1165	70,53	71,30	79,43	80,33	0,762	0,894	4,673	—	5,406
	1	1173	71,75	71,05	82,55	82,40	0,738	0,936	5,193	—	6,008
30/4. 78.	12	1266	29,6	30,5	16,06	16,60	1,454	1,618	1,356	1,295	1,757
	10	1234	84,8	85,6	48,12	48,58	1,428	0,978	2,696	—	3,491
	15	1225	88,7	88,9	56,37	56,93	1,280	0,905	2,874	—	3,722
	16	1221	94,0	96,2	78,13	79,73	0,987	0,959	4,309	—	5,581
1/5. 78.	12	1244	31,9	32,3	16,73	16,73	1,542	1,717	1,439	1,308	1,883
	10	1253	70,5	71,8	50,37	50,73	1,123	0,769	2,120	—	2,773
	15	1218	90,0	90,2	58,53	58,93	1,260	0,890	2,829	—	3,702
	16	1223	95,3	97,2	81,43	83,23	0,958	0,931	4,184	—	5,474

die Resultate der zweiten mit ihrem Quotienten f multiplicirt. Wo keine Röhren gemeinsam waren, ist eine graphische Interpolation ausgeführt. Die zwischen zwei Strichen stehenden Versuche beziehen sich auf Wasser derselben Füllung; auf jede der angegebenen Messungen folgten im Laufe weniger Minuten noch mehrere, die ich nicht mittheile.

Die Röhre II hatte meistens Goldelectroden, die übrigen Platinelectroden, und zwar sind dieselben bei den späteren Versuchen grösser gewählt.

Röhren von verschiedenem Glase.

A. Gereinigt mit Ammoniak, kalter Schwefelsäure¹⁾ und kaltem Wasser, nicht getrocknet.

Dat.	Röhre	p	A	A'	i_1	i_2	E_{1000}	E_8	$\frac{E_8 Q \cdot 100}{L}$	f	$f \frac{E_8 Q \cdot 100}{L}$
15/3. 78.	13	1247	41,1	41,8	31,8	32,4	1,035	0,736	1,240	1,194	1,480
	11	1249	98,1	100,1	97,5	98,4	1,172	0,586	3,252	—	(3,881)
	2	1197	85,0	88,15	99,3	102,6	0,810	0,887	4,967	—	5,929
	1	1205	91,1	92,75	105,9	108,0	0,717	0,910	5,045	—	6,023
	10	1249	79,0	80,15	53,7	55,0	0,713	0,488	1,346	—	(1,606)
18/3. 78.	13	1241	42,75	42,78	33,2	33,25	1,038	0,738	1,243	1,360	1,692
	10	1252	72,67	73,7	53,25	54,05	1,893	0,746	2,056	—	2,797
	2	1236	87,67	90,13	102,45	104,55	0,695	0,761	4,261	—	5,797
	1	1218	85,8	87,2	108,6	110,4	0,646	0,819	4,543	—	6,180
	7	1242	90,33	97,17	121,1	129,1	0,601	0,396	2,788	—	3,793
30/3. 78.	12	1152	28,17	28,24	20,19	20,31	1,209	1,346	1,128	1,600	1,805
	10	1214	74,5	76,05	62,42	63,77	0,981	0,672	1,852	—	2,963
	15	1159	96,48	96,97	105,50	107,05	0,785	0,481	2,279	—	3,647
	2	1121	72,17	75,92	117,82	123,52	0,548	0,600	3,358	—	5,373
	1	1162	86,65	88,70	128,55	131,85	0,580	0,735	4,077	—	6,522
3/4. 78.	12	1254	32,95	32,90	13,67	13,90	1,904	2,119	1,777	1,000	1,777
	10	1238	78,80	79,43	40,33	40,70	1,577	1,080	2,977	—	2,977
	15	1240	105,93	106,57	69,07	69,00	1,241	0,760	3,604	—	3,604
	2	1155	81,53	83,93	79,00	81,93	0,890	0,974	5,456	—	5,456
	1	1190	93,25	93,90	84,85	85,60	0,923	1,171	6,494	—	6,494

Die Werthe von p , A , A' sind hier die Mittel von 2—5 Beobachtungen. Die aus den einzelnen Beobachtungen berechneten E_{1000} zeigten eine langsame Abnahme.

¹⁾ Hier wie in allen anderen Fällen waren einige Tropfen HNO_3 zugesetzt.

B. Gereinigt mit heisser Schwefelsäure, kaltem Wasser, nicht getrocknet. Angegeben ist die erste Beobachtung, die folgenden zeigten eine ziemlich schnelle Abnahme der electromotorischen Kraft.

Dat.	Röhre	p	A	A'	i_2	i'_2	E_{1000}	E_9	$\frac{E_9 Q \cdot 100}{L}$	f	$f \frac{E_9 Q \cdot 100}{L}$
19/4. 78.	12	1284	24,4	25,6	14,90	15,40	1,285	1,430	1,199	1,272	1,525
	10	1258	65,5	65,7	44,47	45,10	1,164	0,797	2,197	—	2,796
	15	1204	85,9	86,4	75,03	75,87	0,949	0,581	2,756	—	3,506
	2	1182	72,8	77,3	87,97	90,83	0,710	0,778	4,354	—	5,540
	1	1214	86,0	86,9	90,07	91,70	0,783	0,994	5,512	—	7,013
20/4. 78.	12	1337	28,2	28,6	15,00	15,27	1,420	1,581	1,325	1,209	1,602
	10	1310	76,5	77,8	44,73	45,20	1,310	0,897	2,472	—	2,988
	15	1254	114,4	115,9	75,07	76,07	1,215	0,744	3,529	—	4,265
	2	1190	79,3	80,1	92,30	94,20	0,718	0,787	4,405	—	5,324
	1	1194	79,5	80,4	91,13	92,53	0,729	0,925	5,130	—	6,200
22/4. 78.	12	1204	27,6	28,4	15,45	15,45	1,505	1,675	1,404	1,213	1,704
	10	1158	64,9	66,5	44,97	45,77	1,250	0,856	2,360	—	2,863
	15	1221	103,8	105,0	75,40	76,33	1,127	0,690	3,273	—	3,970
	2	1165	71,0	72,0	96,23	98,30	0,631	0,691	3,870	—	(4,695)
	1	1078	83,0	83,3	91,77	92,43	0,838	1,063	5,893	—	7,148
24/4. 78.	12	1333	26,1	26,6	15,67	15,77	1,258	1,400	1,173	1,292	1,516
	10	1283	62,7	63,5	46,20	46,73	1,059	0,725	1,998	—	2,583
	15	1287	113,8	115,0	77,77	78,83	1,135	0,695	3,296	—	4,260
	2	1356	104,3	105,9	74,27	75,57	1,035	1,005	4,516	—	5,837

C. Dünner Schellacküberzug.

In den ersten zwei Beobachtungsreihen Mittel, dann erste Beobachtungen. Langsame Abnahme.

Dat.	Röhre	p	A	A'	i_2	i'_2	E_{1000}	E_9	$\frac{E_9 Q \cdot 100}{L}$	f	$f \frac{E_9 Q \cdot 100}{L}$
6/4. 78.	10	1242	73,17	73,50	41,93	42,40	1,400	0,959	2,643	1,186	3,133
	15	1134	88,43	88,90	70,23	70,50	1,112	0,681	3,228	—	3,826
	2	1167	72,27	73,57	80,30	81,73	0,771	0,845	4,729	—	5,607
	1	1198	73,15	73,65	85,45	85,90	0,715	0,907	5,030	—	5,964
9/4. 78.	10	1213	69,23	70,23	39,73	40,20	1,438	0,985	2,715	1,157	3,140
	15	1209	95,90	96,83	67,13	67,67	1,183	0,725	3,435	—	3,974
	2	1165	70,53	71,30	79,43	80,33	0,762	0,834	4,673	—	5,406
	1	1173	71,75	71,05	82,55	82,40	0,738	0,936	5,193	—	6,008
30/4. 78.	12	1266	29,6	30,5	16,06	16,60	1,454	1,618	1,356	1,295	1,757
	10	1234	84,8	85,6	48,12	48,58	1,428	0,978	2,696	—	3,491
	15	1225	88,7	88,9	56,37	56,93	1,280	0,905	2,874	—	3,722
	16	1221	94,0	96,2	78,13	79,73	0,987	0,959	4,309	—	5,581
1/5. 78.	12	1244	31,9	32,3	16,73	16,73	1,542	1,717	1,439	1,308	1,883
	10	1253	70,5	71,8	50,37	50,73	1,123	0,769	2,120	—	2,773
	15	1218	90,0	90,2	58,53	58,93	1,260	0,890	2,829	—	3,702
	16	1223	95,3	97,2	81,43	83,23	0,958	0,931	4,184	—	5,474

Röhren aus demselben Hafen gezogen.

D. Gereinigt mit heisser Schwefelsäure, kaltem Wasser. Nicht getrocknet.

Erste Beobachtung angegeben; die folgenden zeigen bei 21 eine schnelle, sonst eine langsame Abnahme der electromotorischen Kraft.

Dat.	Röhre	p	A	A'	i_1	i_2	E_{1000}	E_s	$\frac{E_s \cdot 100}{L}$	f	$f \frac{E_s \cdot 100}{L}$
16/10.78.	21	1252	25,7	25,6	10,65	10,65	1,924	2,332	1,575	0,5584	0,879
	22	1283	113,4	114,0	27,40	27,30	3,240	2,381	6,157	—	3,438
	23	1285	128,5	128,7	27,55	27,27	3,651	3,232	8,136	—	4,542
	24	1253	141,4	141,4	29,72	29,52	3,809	3,788	10,021	—	5,595
	21	1111	31,6	31,6	9,43	9,80	2,958	3,586	2,422	—	1,352
18/10.78.	21	1255	29,1	29,4	11,67	11,53	2,009	2,436	1,645	0,6370	1,048
	22	1225	102,9	103,2	30,17	29,93	2,799	2,057	5,319	—	3,388
	23	1223	114,7	115,3	29,97	29,43	3,166	2,803	7,055	—	4,494
	24	1192	128,5	128,9	31,40	31,40	3,439	3,420	9,047	—	5,762

Zwei fernere Beobachtungsreihen, wo 21 und 22 mehrmals abwechselnd beobachtet wurden, lieferten nahe dasselbe Verhältniss der electromotorischen Kräfte wie obige Beobachtungen im Mittel. (0,3213 gegen 0,3169.)

E. Reinigung mit heisser Schwefelsäure, heissem Wasser. Durch Hindurchsaugen von heisser Luft getrocknet.

Meistens langsame Abnahme der electromotorischen Kraft. Erste Beobachtung angegeben.

Dat.	Röhre	p	A	A'	i_1	i_2	E_{1000}	E_s	$\frac{E_s \cdot 100}{L}$	f	$f \frac{E_s \cdot 100}{L}$
29.12.78.	21	1297	28,4	28,8	7,92	7,80	2,807	3,403	2,298	0,6857	1,576
	22'	1260	91,6	91,9	27,24	27,84	2,644	2,009	5,242	—	3,594
	23	1203	86,3	87,0	26,78	26,72	2,693	2,384	6,001	—	4,115
	24	1120	101,2	101,4	27,90	27,92	3,240	3,223	8,525	—	5,845
	21	1014	20,0	20,5	7,95	7,95	2,512	3,045	2,057	—	1,410
31.12.78.	21	1339	26,9	27,0	8,44	8,38	2,395	2,903	1,961	0,7698	1,510
	22'	1253	87,6	88,1	30,06	30,25	2,324	1,766	4,608	—	3,547
	23	1234	88,4	89,4	28,04	28,15	2,564	2,270	5,715	—	4,399
	24	1142	92,4	93,5	29,45	29,51	2,761	2,745	7,263	—	5,591

F. Reinigung mit schon benutzter heisser Schwefelsäure, heissem Wasser. Heisse Luft durchgesogen, während die Röhre mit einem Bunsenschen Brenner erwärmt.

Erste Beobachtung angegeben; die folgenden zeigen bei 21 eine geringe Abnahme, bei den anderen Röhren eine geringe Zunahme der electromotorischen Kraft.

Dat.	Röhre	p	A	A'	i_2	i'_2	E_{1000}	E_3	$\frac{E_3 Q \cdot 100}{L}$	f	$f \frac{E_3 Q \cdot 100}{L}$
4/I. 79.	21	1324	29,3	29,2	8,32	8,54	2,622	3,179	2,147	0,7718	1,657
	22'	1292	84,8	85,6	29,84	29,85	2,210	1,679	4,380	—	3,981
	23	1210	89,1	89,3	28,85	28,85	2,556	2,263	5,695	—	4,395
	24	1137	98,6	98,9	30,05	30,27	2,879	2,864	7,575	—	5,846

G. Reinigung mit frischer, heisser Schwefelsäure, heissem Wasser. Heisse Luft hindurchgesogen, während die Röhre mit einem Bunsen'schen Brenner erwärmt. Erste Beobachtung angegeben; electromotorische Kraft bleibt fast constant.

Dat.	Röhre	p	A	A'	i_2	i'_2	E_{1000}	E_3	$\frac{E_3 Q \cdot 100}{L}$	f	$f \frac{E_3 Q \cdot 100}{L}$
2/I. 79.	21	1262	17,7	18,1	8,77	9,00	1,652	2,002	1,352	0,9106	1,231
	22'	1221	63,2	63,7	29,77	29,90	1,742	1,324	3,454	—	3,145
	23	1158	72,9	73,2	28,60	28,74	2,200	1,948	4,903	—	4,465
	24	1066	82,0	82,4	29,89	29,99	2,576	2,562	6,778	—	6,171
6/I. 79.	21	1334	22,2	22,3	9,20	9,29	1,805	2,188	1,478	0,9771	1,444
	22'	1302	68,4	68,6	31,92	31,97	1,647	1,252	3,226	—	3,192
	23	1226	78,9	79,4	31,23	31,41	2,061	1,825	4,593	—	4,489
	24	1121	82,8	83,1	32,32	32,55	2,282	2,269	6,003	—	5,867

Die Schellacküberzüge waren ausserordentlich dünn. So wurde der Radius der Röhre 12 zweimal nach Anbringung eines solchen bestimmt und 0,51566, resp. 0,51563 gefunden, während er bei reiner Glaswand 0,5165 betragen hatte, sodass die Dicke des Ueberzuges 0,001 mm nicht erreichte.

Das Wasser haftete an dem Schellack nicht gleich gut, wie an der gereinigten Glaswand, doch beeinflusste dies die Wassergeschwindigkeit auch bei den engsten der hier benutzten Röhren nur unerheblich, da wiederholte Ausflussversuche bei 12 und 10 nur Differenzen von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc. zwischen dem beobachteten und berechneten Drucke gaben, welche zudem noch in verschiedenem Sinne

lagen. Die Beobachtungen *C* sind daher mit denselben Constanten berechnet wie *A* und *B*.

Trotz der grössten Sorgfalt gelingt es doch nicht, geringe Verschiedenheiten der Röhrenwände ganz auszuschliessen, und diese machen sich bei diesen Erscheinungen sofort mehr bemerklich, als bei irgend welchen anderen, wie man auch nach den Bemerkungen von Hrn. Helmholtz erwarten darf.¹⁾

Der Einfluss solcher Zufälligkeiten geht erst aus der Combination vieler Beobachtungen heraus; die obigen ergeben im Mittel folgende der von der Polarisation befreiten Stromstärke bei $u = 8$ proportionalen Grössen.

Röhre	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
12	$1,791 \pm 0,014$	$1,587 \pm 0,066$	$1,820 \pm 0,063$
13	$1,586 \pm 0,106$	—	—
10	$2,912 \pm 0,077$	$2,807 \pm 0,117$	$3,134 \pm 0,181$
15	$3,626 \pm 0,021$	$4,000 \pm 0,212$	$3,900 \pm 0,074$
15'	—	—	$3,712 \pm 0,010$
7	$3,793$	—	—
2	$5,639 \pm 0,224$	$5,432 \pm 0,108$	$5,507 \pm 0,101$
16	—	$5,837$	$5,528 \pm 0,054$
1	$6,305 \pm 0,203$	$6,787 \pm 0,391$	$5,986 \pm 0,022$

Röhre	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
21	$1,093 \pm 0,173$	$1,543 \pm 0,033$	$1,657$	$1,338 \pm 0,107$
22	$3,413 \pm 0,025$	—	—	—
22'	—	$3,571 \pm 0,023$	$3,381$	$3,169 \pm 0,023$
23	$4,518 \pm 0,024$	$4,257 \pm 0,142$	$4,395$	$4,477 \pm 0,012$
24	$5,679 \pm 0,084$	$5,718 \pm 0,127$	$5,846$	$6,019 \pm 0,152$

In Taf. IIIA Fig. 2 sind als Abscissen die Durchmesser der Röhren, als Ordinaten obige Grössen aufgetragen und zwar sind die Ordinaten bei *B* und *E* um 1, bei *C* und *F* um 2, bei *G* um 3 vergrössert.

Trotz der sehr verschiedenen Behandlungsweise der Röhren sind sämtliche Curven wenig abweichend von Geraden, die durch den Coordinatenanfang gehen, sodass hiernach bei gleicher mittlerer Geschwindigkeit des

1) Helmholtz, Wied. Ann. 7. p. 344. 1879.

Wasserstroms für weitere Röhren die Stromstärke nahe proportional dem Durchmesser ist, und also die electromotorische Kraft demselben umgekehrt proportional.

Die Beobachtungen G entsprechen diesem Gesetze sehr genau, denn die nach 1,4416 d berechneten Werthe

$$1,343 - 3,228 - 4,502 - 5,930$$

weichen nur um 0,005 0,059 0,027 0,089,

also noch nicht um $1\frac{1}{2}$ Proc. im Mittel von den beobachteten ab.

In allen anderen Fällen bleiben die Stromstärken für weitere Röhren etwas zurück.

Obiges Resultat hat natürlich nur die Bedeutung eines empirischen Gesetzes¹⁾ für die bei obigen Versuchen vorhandenen Röhrendimensionen und Geschwindigkeiten; es galt schon nicht mehr für die Röhren 25—28 und noch weniger für eigentliche Capillaren.

Bei dem gegenwärtigen Stande der Hydrodynamik lässt sich die Theorie dieser Versuche für weitere Röhren nicht durchführen.

Die durch den Querschnitt in der Zeiteinheit geführte Electricitätsmenge wäre nämlich²⁾:

$$\int \epsilon \frac{\partial u}{\partial N} N ds dN,$$

und man kann $\frac{\partial u}{\partial N}$ nicht angeben.

Unter der für Röhren von grösserem Durchmesser, also geringer Krümmung der Wand, plausiblen Voraussetzung, dass bei gleicher mittlerer Geschwindigkeit die Verhältnisse in der Nähe der Wand bei Röhren verschiedener Weite doch annähernd dieselben sind (also $\frac{\partial u}{\partial N}$ dieselbe Function von N), ergibt

1) Ich erkannte seine annähernde Gültigkeit schon im Frühjahr 1878 und hierauf bezieht sich auch meine Andeutung Wied. Ann. 5. p. 43. 1878. Das von Hrn. Haga für Capillaren vermuthete Gesetz gilt also nicht für diese, wohl aber für weitere Röhren.

2) Dorn, Wied. Ann. 7. p. 370. 1870.

die Integration nach N ein vom Durchmesser unabhängiges Resultat und die Integration nach $s: \pi d$, sodass in der That die mitgeführte Electricitätsmenge d proportional wird.

Obige Betrachtung lässt zugleich die Bedingung für die Gültigkeit dieses Gesetzes erkennen und zeigt, dass es nur ein angenähertes sein kann.

(Schluss im nächsten Heft.)

II. Thermische Theorie des galvanischen Stroms; von J. L. Hoorweg.

1. In seiner bekannten Abhandlung über die thermoelectrischen Erscheinungen weist Clausius darauf hin, dass die Helmholtz'sche Theorie über das Auftreten eines Potentialunterschiedes¹⁾ zwischen zwei Metallen nicht im Stande ist, von den Peltier'schen Wirkungen Rechenschaft zu geben.

Darauf entwickelt Clausius den theilweise bereits früher von Buys-Ballot²⁾ gegebenen Satz, dass, in den Contactpunkten zweier Metalle die Wärmebewegung selbst Potentialdifferenzen zuwege bringt und zeigt, dass diese Hypothese das Auftreten der genannten Wirkung vollkommen erklärt.

Nun hat Thomson³⁾ bewiesen, dass — einmal die von Peltier entdeckte Abkühlung und Erwärmung als Thatsache angenommen — die mechanische Wärmetheorie von selbst zu einer Theorie der Thermoströme führt, die vollständig wird, wenn man die Annahme hinzufügt, dass vorübergehend durch Erwärmung auch in ein- und demselben Metalle die Peltier'sche Erscheinung eintreten kann.

1) Helmholtz, Ueber die Erhaltung der Kraft, p. 47.

2) Buys-Ballot, Physiologie van het onbewerkte ryk.

3) Thomson, Philos. Mag. 11. p. 214.

Tait¹⁾ hat ferner gezeigt, dass man für die zeitweise Potentialänderung in demselben Metalle nur anzunehmen braucht, dass sie der absoluten Temperatur proportional sei, um zu der empirischen Formel von Avenarius

$$F = A (t - t_1) \left(T - \frac{t + t_1}{2} \right)$$

zu gelangen, welche nochmals von Tait experimentell bestätigt wird.

Endlich ist von Edlund²⁾ die Grösse des Peltier'schen Effectes erfahrungsmässig festgestellt und bewiesen, dass die electromotorische Kraft der Thermoelemente bei gleichem Temperaturunterschiede diesem Effecte proportional ist, in Uebereinstimmung mit der Thomson'schen Formel:

$$F = J \frac{\pi}{t} \tau.$$

So scheint man eine rationelle Erklärung der thermo-electrischen Erscheinungen ganz auf der Annahme von Clausius von der Umsetzung der Wärme in Electricität aufbauen zu können.

Man kann sich dann die Sache folgendermassen vorstellen:

In jedem Contact zweier Metalle ist die Wärmebewegung fortwährend thätig, das eine Metall auf ein höheres Potentialniveau zu bringen als das andere, in solcher Weise, dass ein constanter Unterschied der beiden Niveaus auftritt. Clausius vergleicht diese Wirkung mit der einer abgeschlossenen Gasmasse, die durch ihre Bewegung fortwährend den Kolben vom Boden des Cylinders zu entfernen strebt. Haben wir also eine an beiden Enden mit einem Zinkdraht versehene Kupferstange, dann ist das dabei vorkommende Potentialniveauprofil wie in Taf. IIIB Fig. 1, und die beiden Zinkdrähte liegen in electricischer Hinsicht in demselben Niveau. Wird nun a erwärmt, so nimmt durch die vermehrte Wärme-

1) Tait, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1870 und 1871.

2) Edlund, Pogg. Ann. Bd. 143. p. 534. 1871.

bewegung die Potentialdifferenz zu, und das Profil geht über in Taf. IIIB Fig. 2.

Das warme Zink liegt in einem höhern Niveau als das kalte, und die Verbindung beider durch einen neutralen Draht gibt einen Thermostrom von *b* nach *a*. Lässt man, anstatt in *a* zu erwärmen, durch das System einen galvanischen Strom in der Richtung des Pfeiles (Taf. IIIB Fig. 1) gehen, dann sinkt dieser in *a* auf ein tieferes und steigt in *b* zu einem höhern Niveau auf. Beim ersten Uebergange wird, ebenso wie beim Fallen, Wärme erzeugt. Beim zweiten ist, wie beim Heben von Lasten, Wärme nöthig. In *a* entsteht also Erwärmung und in *b* Abkühlung.

Clausius zeigt, dass bei Metallen der Potentialunterschied proportional der absoluten Temperatur zunimmt, und demnach würden alle Thermostrome dem Temperaturunterschiede an den Löthstellen proportional sein müssen.

Dies ist nicht der Fall; es kommt selbst oft vor, dass bei starker Erwärmung die electromotorische Kraft des Thermostromes abnimmt und Null wird (Neutraler Punkt).

Um das Vorhandensein eines neutralen Punktes zu erklären, nimmt Clausius an, dass bei der Erwärmung auch in jedem Metalle selbst Potentialunterschiede zwischen zwei Schichten auftreten können.

Das Potentialprofil kann dann bei Erwärmung von Taf. IIIB Fig. 1 in Taf. IIIB Fig. 3 übergehen, und obgleich die Potentialdifferenz zugenommen hat, liegen beide Zinkdrähte wieder in demselben Niveau.

Alles dieses scheint einfach und rationell.

Bei näherer Ueberlegung fehlen jedoch einige Glieder in der Kette.

a. Erstens ist das Auftreten der Peltier'schen Wirkung in demselben Metalle nach vieler Anstrengung von Thomson nur zweifelhaft bewiesen.

b. Zweitens ist z. B. Wismuth positiv gegen Antimon, und doch geht der Strom in dem erwärmten Punkt vom ersten Metall zum zweiten.

c. Drittens glaubt Péclet¹⁾ bewiesen zu haben, dass bei Erhöhung der Temperatur der electrische Unterschied Zink-Gold gleich gross bleibt.

Ich werde im Folgenden diese Schwierigkeiten zu heben suchen.

2. Was den ersten Punkt betrifft, so bemerkt Wiedemann²⁾:

„Bei den verhältnissmässig sehr geringen Temperaturdifferenzen (0,22 C.), welche bei den Thomson'schen Versuchen unter Anwendung sehr starker Ströme (es kam vor, dass die Löthung schmolz) beobachtet wurden, ist es stets noch fraglich, ob nicht secundäre Ursachen die Verschiedenheiten bedingt haben.“

Ich habe die Versuche Thomson's³⁾ in folgender Weise modificirt (Taf. IIIB. Fig. 4).

Aus später zu erörternden Gründen wählte ich einen Neusilberdraht von ungefähr 2 mm Dicke und $1\frac{3}{4}$ m Länge. Dieser Draht *ADEF* wurde in einer Länge von $\frac{3}{4}$ m horizontal befestigt und bog sich bei *D* und *E* um, sodass die Enden *A* und *F* in zwei nebeneinander stehende Gläser mit kaltem Wasser tauchten. In diesen Gläsern waren mit dem Neusilberdraht die kupfernen Leitungsdrähte verbunden, welche nach dem Commutator *C*, der Tangentenbussole *T* und der Batterie *B* führten. Auf dem horizontalen Theile *ED* befanden sich 4 Schirmchen *a, b, c, d*; zwischen *b* und *c* fiel auf den Draht aus dem Hahn *k* ein fortwährender Wasserstrom, jenseits *a* und *d* wurde der Draht erwärmt durch die beiden Gasflammen *e* und *f*, deren Stärke regulirt werden konnte. Zwischen *c* und *d* und zwischen *a* und *b* waren mit Seide fest auf den Draht gebunden die Löthstellen *g* und *h* eines Thermoelements Kupfer-Eisen, dessen Pole mit dem Spiegelgalvanometer *G* verbunden waren.

1) Péclet, Ann. de chim. et de phys. 3. T. 20. p. 235.

2) Wiedemann, Galvanismus, 1. p. 644.

3) Wiedemann, Galvanismus, 1. p. 642.

Durch vorsichtiges Reguliren der Stärke und des Standes der Gasbrenner konnte man es nun in einem ruhigen Raume dahin bringen, dass das Bild auf der Galvanometerscala sich kaum merklich bewegte, wenn das Wasser ausströmte, und die Flammen *e* und *f* brannten. Alsdann wurde der Strom von 6 Bunsen'schen Zellen abwechselnd in entgegengesetzter Richtung durch den Draht geführt. Der Einfluss des Stromes war sehr deutlich, wie die folgende Tabelle ausweist.

Zeit	Tangentenbussole	Galvanometer
0 Min.	0°	40 mm
0 "	Strom positiv + 35	10 mm
5 "	" " + 35	
5 "	" negativ - 36	72 mm
10 "	" " - 36	
10 "	" positiv + 35	9 mm
15 "	" " + 35	
15 "	" negativ - 36	69 mm
20 "	" " - 36	
20 "	" " 0	45 mm
25 "	" " 0	

Also in der einen Richtung des Stromes in 5 Min. eine Ablenkung von 40 auf 10 mm und in der andern Richtung von 40 auf 70 mm. Nun wurden die Gasflammen ausgedreht, der Wasserstrom abgeschlossen und nach Verlauf von 10 Min. der Strom der Batterie *B* wieder in abwechselnder Richtung durch den Draht geleitet. Man beobachtete eine sehr langsame Bewegung nach den niedrigen Ziffern von 2 mm pro 5 Min., die aber bei Umkehrung des Stromes in derselben Richtung fortging. Der Strom allein brachte also die oben genannte Wirkung nicht zu Wege; nur war die eine Löthstelle etwas dichter auf den Draht gedrückt als der andere.

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass die von Thomson entdeckte Erscheinung in Neusilber wirklich stattfindet. Bei Untersuchung der Richtung der Ströme ergab sich, dass eine Abkühlung oder wenigstens eine geringere Er-

wärmung eintrat, wenn der galvanische Strom von warmen nach kalten Theilen floss.

Denselben Versuch habe ich, ebenfalls aus später anzuführenden Gründen, mit Wismuth und Antimon zu bewerkstelligen gesucht, jedoch die grosse Sprödigkeit dieser schwer zu handhabenden Metalle und der niedrige Schmelzpunkt des erstern stellten mir Schwierigkeiten in den Weg, die bisher nicht überwunden werden konnten.

Dagegen lieferte der Versuch mit einem Eisendraht wieder sehr befriedigende Resultate. Obgleich schwächer als bei Neusilber, äusserte sich der Einfluss des Stromes deutlich im Sinne von Thomson's Versuchen durch Abkühlung (resp. geringere Erwärmung) beim Uebergange des Stromes von warm nach kalt.¹⁾

3. Wenn wirklich bei Temperaturunterschieden durch galvanische Ströme Abkühlung und Erwärmung in demselben Metalle auftreten können, so muss auch ungleiche Erwärmung in demselben Metalle Thermostrome hervorrufen.

Anstatt mit Thomson ein Mitreissen von Wärme durch Electricität anzunehmen, stelle ich mir die Sache wie folgt vor: Wenn man ein Metall in einem Punkte erwärmt, so entstehen beiderseits zeitweise Structurverschiedenheiten, welche verursachen, dass eine Schicht sich heterogen gegen eine andere verhält. Diese vorübergehenden Structurverschiedenheiten entstehen aber nach beiden Seiten in derselben Aufeinanderfolge und erzeugen Thermostrome, die sich gegenseitig aufheben. Alleinige Erwärmung eines homogenen Drahtes kann also keinen Strom liefern. Nimmt man aber auf einer z. B. der linken Seite durch einen kalten Wasserstrom die Wärme so viel wie möglich hinweg, so entsteht der vorübergehende Structurunterschied grösstentheils auf der rechten Seite, und es tritt ein Thermostrom auf, dessen Richtung und Grösse durch die Art und Grösse des Structurunter-

1) Siehe auch Leroux, Compt. rend. 68. p. 324.

schiedes bestimmt wird. Diess ist nämlich das Ergebniss meiner Versuche. (Taf. IIIB Fig. 5.)

Metalldrähte von 2—3 mm Durchmesser und mindestens 1,5 m Länge wurden wie in *ABCD* umgebogen, sodass ein Theil *BC* horizontal lief, und die Enden *A* und *D* in die Gläser *E* mit kaltem Wasser eintauchten. In diesen Gläsern waren die Verbindungsdrähte angebracht, die nach dem Spiegelgalvanometer *G* leiteten. Thermoströme wegen der Contacte in *A* und *D* waren auf diese Weise unmöglich.

Auf dem horizontalen Theile *BC* befanden sich zwei Schirme *H* und *S*, und zwischen diese beiden fiel ein kräftiger Wasserstrom aus dem Hahne *F* der Wasserleitung auf den Draht.

Wenn man jetzt an der Aussenseite eines dieser Schirme (und diesem so nahe wie möglich) mit einer Spirituslampe den Draht erwärmte, so entstand ein Thermostrom, der die entgegengesetzte Richtung annahm, wenn man die Wärme von der linken Seite von *S* nach der rechten Seite von *H* verlegte. So fand ich, dass:

Eisen	einen Strom liefert von warm nach kalt;
Messing	" " " " kalt nach warm,
Zink	" " " " " " "
Neusilber	" " " " warm nach kalt.

Bei Kupfer ist der Strom unmerklich.

Was die relative Stärke der Ströme betrifft, so wird diese durch die bei gleicher Erwärmung erhaltenen Galvanometerablenkungen angegeben, nämlich:

Ablenkung		Ablenkung	
Neusilber.	20 mm	Messing.	0,5 mm
Eisen	4 "	Kupfer	0 "
Zink	3 "		

Bei allen Versuchen war das Ergebniss deutlich und ein Versehen gänzlich unmöglich. Ich bin beschäftigt, diese Versuche auf andere Weise zu wiederholen, um die Resultate in bekannten Einheiten ausdrücken zu können.

Mit den beiden schwer zu behandelnden Metallen Wismuth und Antimon muss ein anderer Weg einge-

schlagen werden. Nach vieler Mühe gelang es meinem Assistenten, aus beiden Metallen gerade Stäbe von 1,5 m Länge zu giessen. Diese wurden auf einem Brette befestigt, in dessen Mitte sich eine Oeffnung von 2 dm. Länge und einigen cm Breite befand. Ueber der Oeffnung wurden wieder der Wasserhahn *F* und die Schirme *H* und *S* aufgestellt, während links oder rechts von diesen Schirmen von unten erwärmt werden konnte. Um Thermoströme durch Erwärmung der Verbindungspunkte des Stabes mit den Leitungsdrähten des Galvanometers zu vermeiden, wurden die Enden in nasse Tücher gewickelt, worauf fortwährend Wasser tröpfelte. Diese Maassregel in Verbindung mit der grossen Länge der Stäbe erwies sich vollkommen genügend, um Vertrauen verdienende Resultate zu erhalten.

In dieser Weise behandelt, ist Wismuth ausserordentlich empfindlich. Wenn das Wasser ausfloss, war die geringste Berührung mit der Hand genügend, eine Ablenkung von über 100 mm zu bewirken. Mit einem Zündhölzchen schlug der Spiegel stark über die Scala aus.

Wiederholt überzeugte ich mich an verschiedenen Stellen des Stabes, dass die so erhaltenen Thermoströme immer die Richtung von kalt zu warm haben. Dies stimmt überein mit Versuchen Matteuci's¹⁾, der jedoch mit permanenten Structurdifferenzen zu thun hatte oder zu thun zu haben meinte, denn gewiss müssen viel der auffallenden Erscheinungen, die in dieser Hinsicht beim Wismuth gefunden worden sind, einfach der ungleichen Erwärmung zugeschrieben werden. Indessen will ich nicht verkennen, dass beim Gebrauch metallener Gussformen und schneller, theilweiser Abkühlung in Wismuth auch wohl permanente Structurverschiedenheiten vorkommen.

Was das Antimon betrifft, so ist es, obgleich viel empfindlicher als Neusilber, doch viel weniger empfindlich als Wismuth.

1) Matteuci, Bibl. de Genève, 1831 und 1838.

In meinem Stabe von 1,5 m Länge kamen hier und da permanente Structurverschiedenheiten vor, wie sich aus dem vorliegenden Versuch ergibt:

Ablenkung beim Erwärmen links vom Schirm $S = 40$ mm links,
 „ „ „ „ „ rechts „ „ „ „ $H = 6$ mm links.

Hier ist die Ablenkung in beiden Fällen nach derselben Seite, also die permanente Structurverschiedenheit wirkt in einem Falle mit, im andern entgegen der vorübergehenden. Wurden auf einem andern Punkte die Schirme angebracht, so erhielt ich sehr regelmässige Resultate, nämlich Thermostrome von warm nach kalt, also entgegengesetzt von denen des Wismuths.

Vergleicht man die Ergebnisse dieses Paragraphen mit denen des vorigen, so sieht man, dass beide einander bestätigen. So erzeugt im Neusilber ein galvanischer Strom beim Uebergange von warm zu kalt Abkühlung, während bei Erwärmung ein Thermostrom auftritt von warm zu kalt, ganz in Uebereinstimmung mit der Regel Peltier's.

Die Versuche Thomson's gaben also, ungeachtet der angewandten starken Ströme, vollkommen richtige Resultate, und hiermit ist die erstgenannte Schwierigkeit gehoben.

4. Die zweite Schwierigkeit betrifft nicht allein Wismuth und Antimon, sondern erstreckt sich, wie man leicht einsieht, auf alle Metalle, die in der eigentlichen Spannungsreihe einen andern Platz einnehmen, als in der thermo-electrischen Reihe, und wie sehr beide Reihen von einander abweichen, folgt aus der nachstehenden vergleichenden Tabelle:

Spannungsreihe ¹⁾		Thermoreihe ²⁾		Spannungsreihe ¹⁾		Thermoreihe ²⁾	
+		+		+		+	
Zink		Antimon		Kupfer		Kupfer	
Blei		Eisen		Silber		Blei	
Zinn		Zink		Platin		Zinn	
Wismuth		Silber		Gold		Wismuth	
Antimon		Gold		—		—	
Eisen		Platin					

1) Nach Péclet, Kohlrausch und Avenarius.

2) Nach Edlund, Matthiessen und Tait.

Edlund¹⁾ schreibt den Unterschied zwischen beiden Reihen den Gasen zu, die sich auf den Metallplatten condensiren.

Clausius führt diese Erklärung ebenfalls an, hält es aber auch für möglich, dass beide electriche Erscheinungen unabhängig voneinander und gleichzeitig auftreten können.

Wo ein derartiger Unterschied besteht, glaubt man schon leicht an Irrthümer und Fehler. Durch Untersuchung ergibt sich nun, dass die thermo-electriche Reihe so genau von Matthiessen, Edlund und Tait bestimmt ist, dass darin unmöglich erhebliche Fehler vorkommen können. Anders verhält es sich mit der Spannungsreihe.

Wiedemann²⁾ führt darüber die Versuche von Volta, Seebeck, Péclet, Mund und Pfaff an. Hiervon sind die von Volta, Munk und Pfaff auf die gewöhnliche Weise durch Ableitung mit den Fingern ausgeführt. Diese verdienen daher kein Vertrauen, da Péclet³⁾ behauptet, dass diese Ableitung andere Resultate ergibt, wie beim alleinigen Gebrauch von Metallcontacten.

Seebeck gibt durchaus nicht an, wie er zu seiner Reihe gelangt, und Péclet sagt von der seinigen, dass er für die Richtigkeit nicht eintreten könne und seine Versuche zu wiederholen gedenkt⁴⁾.

Die einzigen zuverlässigen Resultate geben also die Versuche von Kohlrausch⁵⁾ und Avenarius⁶⁾, aber diese umfassen nur die sechs Metalle: Zink, Eisen, Kupfer, Silber, Platin und Gold, geben also keinen Aufschluss über Wismuth und Antimon.

Ich habe gesucht, hierüber Gewissheit zu erlangen.

Unter einer Glasglocke *A* (Taf. IIIB Fig. 6), die oben

1) Edlund, Pogg. Ann. 143. p. 404 1871.

2) Wiedemann, Galvanismus, I. p. 26.

3) Péclet, Ann. de chim. et phys. (3) 20. p. 238. 1841.

4) Péclet, Ann. chim. et phys. (3) 20. p. 243. 1841.

5) Kohlrausch, Pogg. Ann. 79. p. 177. 1850.

6) Avenarius, Pogg. Ann. 122. p. 193. 1864.

durch einen Kork geschlossen war, stand auf einer Glasplatte *B* eine oben gefirnisste Messingplatte *D* auf einem Glasfuss *C*.

D war durch einen isolirten Draht *s* mit zwei der Quadranten eines Thomson'schen Electrometers verbunden, die beiden anderen Quadranten standen durch einen Messingdraht mit dem Boden in Verbindung. Links war an die Messingplatte *D* ein dicker Messingdraht *rq* geschraubt und mit einem Ohr versehen, worin lose der Messingstift *p* mit der Glasstange *G* gedreht werden konnte. Auf die Platte *D* legte man eine ähnliche Platte von verschiedenem Metall *E*, die durch den Glasstiel *F* gehoben werden konnte und mit *D* einen Condensator bildete. Die Luft in der Glocke wurde durch Schwefelsäure trocken gehalten. Der Condensator ladete sich durch Berührung des Metalls *E* mit dem Messingstift *p*. Darauf wurden *G* und *F* aufgehoben und der Ausschlag des Spiegelectrometers beobachtet. Zum Schluss brachte man den Kupferpol einer Daniell'schen Zelle mit dem Erdboden, den Zinkpol mit dem Draht *s* des Electrometers in Contact und beobachtete ebenfalls den Ausschlag.

Versuch mit Wismuth:

Ausschlag: 7, 6, 5,75, 4,5, 7, 6,5, 5,5, Mittel 6 cm.

Versuch mit 1 Daniell:

Ausschlag: 39,5, 38, 36,5, 37,5, Mittel 37,9 cm.

mithin electricischer Unterschied:

Wismuth-Messing = 16 Proc. Daniell.

Auf diese Weise fand ich folgende Reihe:

Zink	80 Proc. Daniell	Messing	0 Proc. Daniell
Wismuth	16 " "	Kupfer	1 " "
Antimon	12 $\frac{1}{2}$ " "	Platin II. . . .	4 " "
Silber	4 " "	Gold	8 " "
Platin I.	2 " "		

Platin I. war nahezu chemisch rein, Platin II. war Platin des Handels.

Eine derartige Verschiedenheit der Platinsorten hat auch Thomson¹⁾ in thermo-electrischer Hinsicht gefunden.

1) Thomson, Pogg. Ann. 99. p. 334. 1856.

Ohne nun behaupten zu wollen, dass diese Versuche mit den classischen Untersuchungen Kohlrausch's wetteifern können, beweisen sie, wie mir scheint, unwiderleglich, dass die Spannungsreihe von Volta, Seebeck u. a. richtig aufgestellt ist, dass die Ableitung mit den Fingern nicht den grossen Effect hat, den Péclet derselben zuschreibt, und dass Wismuth und Antimon in thermoelectrischer Hinsicht sich ganz anders verhalten als bei den gewöhnlichen Volta'schen Erscheinungen.

Doch brauchen wir nicht zu den Annahmen Edlund's und Clausius' unsere Zuflucht zu nehmen. Im Gegentheil findet der Unterschied zwischen beiden Reihen in meinen Versuchen unter § 3 eine sehr natürliche Erklärung.

Denken wir uns eine Kette Wismuth-Kupfer. In jeder der beiden Löthstellen wird Electricität entwickelt, sodass beide Ströme, die, der Spannungsreihe zufolge, vom Kupfer durch die Löthstelle zum Wismuth gerichtet sind, einander gerade aufheben. Nun wird die eine Löthstelle erwärmt, und dadurch wird nicht allein die electrische Differenz zwischen Kupfer und Wismuth grösser, sondern es treten auch in beiden Metallen Structurverschiedenheiten auf. Dies hat nach § 3 bei Kupfer keinen merklichen Effect, bei Wismuth aber entsteht dadurch ein sehr starker Strom von kalt nach warm. Ist es nun befremdlich, dass dieser starke Strom den andern zwischen Kupfer und Wismuth aufhebt, und dass der Thermostrom vom Wismuth durch die Löthstelle zum Kupfer geht? (Siehe Taf. IIIB Fig. 7 mit den Potentialprofilen vor und nach der Erwärmung).

Beachten wir die Ergebnisse des § 3, so ist leicht einzusehen, dass Zink in der Spannungsreihe durch Erwärmung sinken, Eisen darin steigen muss, und es erscheint sehr natürlich, warum Wismuth und Antimon, die ursprünglich einander so nahe stehen, bei Erwärmung sich so weit voneinander entfernen.

Die Verschiedenheit zwischen beiden Reihen entsteht also durch dieselbe Ursache, welche das Auftreten eines neutralen Punktes zur Folge hat, d. h. durch die vorübergehenden Structur- und Potentialdifferenzen, die in demselben Metalle durch Verschiedenheit der Temperatur entstehen.

Man könnte noch bezweifeln, ob die Stärke der von mir gefundenen Thermostrome wohl genügend wäre, den genannten Effect zu Wege zu bringen, und dieser Zweifel würde grösser werden, wenn man die Kraft der nach § 3 in Wismuth erweckten Thermostrome mit der Kraft derjenigen vergleicht, welche zwischen Wismuth und Kupfer auftreten. Man findet dann, dass die letzteren stärker sind.

Die folgenden Versuche werden aber diesen Zweifel beseitigen.

1. Versuch. Ein sehr langer Eisendraht von 2 mm Durchmesser wurde mit beiden Enden der kupfernen Leitungsdrähte des Spiegelgalvanometers verbunden. Dicht neben dem rechten Contactpunkte von Eisen und Kupfer fiel auf den Eisendraht ein kräftiger Wasserstrom. Nun erwärmte man das Eisen links vom Wasserstrom, und alsbald zeigte die Ablenkung des Galvanometers, dass durch den mit Wasser abgekühlten Theil des Eisens noch genug Wärme hindurchdrang, um einen Thermostrom zu erzeugen. Etwa $\frac{1}{6}$ der dem Eisendrahte gegebenen Wärme wurde nicht von dem Wasserstrom weggeführt. Doch war der Querschnitt des Wismuthstabes von § 3 noch beinahe 30 mal grösser als der des Eisens in diesen Versuchen. Also wurde durch den in § 3 angewandten Wasserstrom nur ein kleiner Theil der Wärme fortgenommen; der beobachtete Thermostrom war nur ein kleiner Theil von demjenigen, welcher aufgetreten sein würde, wenn das Wasser die Temperatur constant gehalten hätte.

2. Versuch. Der lange Wismuthstab von § 3 wurde mit dem Spiegelgalvanometer und einem Thermolemente Kupfer-Eisen in eine Kette gesetzt. Die am Galvanometer beobachtete Ablenkung zeigte nun, dass bei gleicher

Erwärmung der nach § 3 vorübergehend in Wismuth erweckte Thermostrom 1,5 mal so stark war, als der Strom des Kupfer-Eisen-Elementes.

Beide Versuche zusammen lassen keinen Zweifel über den grossen Einfluss, den die durch Temperaturunterschiede erzeugten Structurdifferenzen ausüben können.

5. Es besteht nur noch eine Schwierigkeit, nämlich der Versuch Péclet's mit einer Zinkröhre, welche erst mit kaltem, später mit warmem Wasser gefüllt, in beiden Fällen gerade dieselbe electriche Ladung dem Condensator mittheilte. Nach Clausius muss aber die electriche Differenz zwischen zwei Metallen proportional der absoluten Temperatur zunehmen.

Ich habe deshalb den Versuch von § 4 mit Wismuth bei zwei verschiedenen Temperaturen des Zimmers wiederholt. Das Resultat ist folgendes:

Ausschlag des Electrometers:

bei 18° C.	7,	6,5,	4,5,	5,	6,5,	Mittel 5,9
„ 30° C.	9,5,	10,	10,5,	8,5,	9,0,	Mittel 9,5
„ 18° C.	7,5,	6,	5,5,	6,0,	7,	Mittel 6,4.

Auch mit Zink erhielt ich ähnliche Resultate, sodass ohne Zweifel die electriche Differenzen mit der Temperatur zunehmen.

6. Man kann nun wohl schliessen, dass die Potentialdifferenzen, die bei Erwärmung auftreten, nur Modificationen von denen sind, welche die von Volta entdeckten Erscheinungen zu Wege bringen.

Da Clausius gezeigt hat, dass eine richtige Erklärung der thermo-electrischen Erscheinungen nur gegeben werden kann, wenn man annimmt, dass beim Contact zweier Metallen durch die eigene Wärme der Löthstellen electriche Differenzen auftreten, so nehme ich für die Volta'schen electriche Differenzen denselben Ursprung an.

Wenn aber die Wärme im Contactpunkt zweier Metalle die constante electriche Differenz, welche sie zeigen, verursacht, warum hat denn dieselbe Wärme nicht auch

im Contactpunkt eines Metalles mit einer Flüssigkeit oder in dem von zwei Flüssigkeiten die electriche Differenz zur Folge, welche dabei vorkommt?

Warum sollten nicht alle electriche Differenzen, die wir kennen, und aus welchen wir die ganze Lehre vom Galvanismus aufbauen, denselben thermischen Ursprung haben?

Für die gewöhnlichen Thermostrome hat Thomson¹⁾ folgende Grundgleichungen aufgestellt:

$$(1) \quad F = J \left\{ \Pi_1 + \Pi_2 + \dots - \int_{T_1}^{T_0} \sigma_1 dt - \int_{T_2}^{T_1} \sigma_2 dt - \dots \right\}$$

und

$$(2) \quad \frac{\Pi_1}{T_1} + \frac{\Pi_2}{T_2} + \dots - \int_{T_1}^{T_0} \frac{\sigma_1}{t} dt - \int_{T_2}^{T_1} \frac{\sigma_2}{t} dt - \dots = 0$$

wo:

F die electromotorische Kraft des Stromes,

J das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit,

$\Pi_1, \Pi_2 \dots$ den Peltier'schen Effect in den Löthstellen pro Sec. und pro Einheit der Stromstärke,

$\sigma_1, \sigma_2 \dots$ denselben Effect in einem und demselben Metalle für eine Schicht, deren Endflächen die absoluten Temperaturen T und $T + dt$ haben.

Die erstere Formel ist eine Folge des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie, die zweite ein Ausdruck für den zweiten Hauptsatz.

Nach (2) ist, wenn alle Theile einer Kette dieselbe Temperatur besitzen:

$$(3) \quad \Pi_1 + \Pi_2 + \dots = 0,$$

welche Gleichung implicite den Beweis der Sätze von Volta und Becquerel enthält, dass der electriche Unterschied zweier Metalle gleich ist der Summe der electriche Differenzen der zwischen gelegenen Metalle.

Die Gleichung (3) in (1) eingeführt, ergibt, dass in einer geschlossenen Kette von Metallen bei gleicher Temperatur kein electriche Strom auftreten kann.

1) Thomson, Phil. Mag. 11. p. 283.

Diese letztere Thatsache ist also eine Folge des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie.

Dieser zweite Satz gilt aber nur, wie Thomson sagt: „If every part of the action and all its effects be perfectly reversible.“ So sagt auch Clausius: „Demnach gilt für alle umkehrbare Kreisprocesse als analytischer Ausdruck des zweiten Hauptsatzes die Gleichung:

$$\int \frac{dq}{T} = 0.$$

Nun hat der galvanische Strom wenigstens zwei Wirkungen, die das Auftreten eines umkehrbaren Kreisprocesses unmöglich machen, nämlich galvanische Erwärmung wegen des Widerstandes und chemische Zersetzung, wovon sicher die letztere, da sie die Art der Stoffe, welche die Kette bildet, ändert, in erster Stelle zu nennen ist.

Hieraus folgt, dass in einer Kette von Metallen und Flüssigkeiten, welche letztere nicht ohne Zersetzung leiten, bei constanter Temperatur allerdings ein Strom auftreten kann, weil Gleichung (3) dann nicht gilt.

7. Wenn alle Potentialdifferenzen beim Contact verschiedener Stoffe denselben thermischen Ursprung haben, müssen auch Metalle und Flüssigkeiten Thermoströme liefern können.

Wirklich sind solche Ströme von vielen beobachtet, aber man trug stets Bedenken, sie als wirkliche Thermoströme anzuerkennen.

Faraday¹⁾ schrieb sie einer Veränderung der chemischen Wirkung zu, weil er sie bei nicht chemisch aufeinander wirkenden Stoffen nicht bemerkte.

Obgleich man aber den Einfluss einer Aenderung in der chemischen Verwandtschaft und in der Concentration bei diesen Erscheinungen nicht verkennen kann, werden seit den vielen Versuchen Gore's²⁾ die Bedenken wohl grösstentheils geschwunden sein. Die Ströme zwischen

1) Faraday, Exp. Researches 1956.

2) Gore, Proc. Roy. Soc. 1871 und 1878.

Zinksulfat und Zinkelectroden z. B. widerlegen die Ansicht Faraday's.

Ich nahm einen länglichen, inwendig lackirten Holztrog, theilte ihn durch 2 Kupferplatten in 3 ungleiche Abtheilungen und füllte die mittlere und grösste mit Kupfersulfat. Die Kupferplatten waren durch Kupferdrähte mit den Windungen des Spiegelgalvanometers verbunden und zeigten keinen Strom durch Ungleichheit.

Wenn man nun in eine der beiden äusseren Abtheilungen Eis und in die andere warmes Wasser brachte, so entstand ein Strom, der in der Flüssigkeit von kalt nach warm gerichtet war. Vermehrung des Temperaturunterschiedes verursachte eine stärkere Ablenkung. Vertauschte man Wasser und Eis miteinander, so kehrte sich die Richtung des Stromes um. Mit dem Quadrantenelectrometer mass ich bei 10° C. Temperaturunterschied eine electromotorische Kraft von $\frac{1}{30}$ Daniell. Die Richtung des Stromes ist diejenige, welche Wild angibt¹⁾, woraus hervorgeht, dass wir es hier nicht mit einem Concentrationsstrom zu thun haben, denn dieser würde die entgegengesetzte Richtung zeigen. Es ist ein wirklicher Thermostrom, denn auch die Peltier'sche Wirkung tritt dabei auf. Daher kommt es, dass die positive Electrode in einer Zersetzungszelle wärmer wird als die negative.

Zwei wie oben eingerichtete Holzgefässe A und B (Taf. IIIB Fig. 8) enthielten in der mittlern Abtheilung das eine A Zinksulfat, das andere B Kupfersulfat. In A waren Zinkplatten, in B Kupferplatten; an den Zinkplatten waren Zinkdrähte befestigt, die in den mit kaltem Wasser gefüllten Gläsern e und f mit den kupfernen Leitungsdrähten verbunden waren.

Mittelst eines Commutators C waren beide Gefässe mit dem Galvanometer in einen Kreis eingefügt, sodass man nach Belieben die beiden Ströme sich gegenseitig verstärken oder schwächen lassen konnte. Nennen wir die electromotorische Kraft der Thermostrome in A und B E_1 und E_2 ,

1) Wild, Pogg. Ann. 103. p. 375. 1858.

und die Ablenkungen am Galvanometer in beiden Stellungen des Commutators i_1 und i_2 , so ist:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{i_1 + i_2}{i_1 - i_2}.$$

Nachdem nun die durch Ungleichheit der Platten entstehenden Ströme verschwunden waren, füllte man von jedem Troge die eine Abtheilung mit Eis und die andere mit warmem Wasser, und wenn dann die Thermometer in A und B dieselbe Temperatur zeigten, mass man schnell die Ablenkungen i_1 und i_2 . So fand ich bei einem Temperaturunterschiede von 28° C. :

1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	4. Versuch
$i_1 = 7,15$	6,9	7,0	7,2
$i_2 = 0,8$	0,9	0,8	0,75

also im Mittel:

$$\frac{E_1}{E_2} = 1,26.$$

Der Thermostrom $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$ ist bei gleichem Temperaturunterschiede 1,26 mal grösser als der von $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$.

Wild¹⁾ fand bei 10° C. für

$\text{Zn}|\text{ZnSO}_4 \quad \frac{1}{20} \text{ D.}$

und ich

$\text{Cu}|\text{CuSO}_4 \quad \frac{1}{30} \text{ D.},$

wodurch obiges Resultat bestätigt wird.

Jetzt wurden beide Gefässe mit einer Batterie von 5 Bunsen'schen Elementen und mit einem Commutator in einen Kreis gestellt. Die Abtheilungen ausserhalb der Platte waren leer, die mittlere enthielt Flüssigkeiten von der Temperatur des Zimmers und, fest an die Platten gedrückt, befanden sich 4 Thermometer, die $\frac{1}{10}$ Grad noch deutlich anzeigten. Nennen wir die Thermometer in Zinksulfat A und B und die in Kupfersulfat C und D , so fand ich beim Durchgange des Stromes in der von den Zeichen + und - angedeuteten Richtung:

1) Wild, Pogg. Ann. 103. p. 411. 1858.

		Zinksulfat		Kupfersulfat	
		A	B	C	D
		+	—	+	—
Temp. nach	0 Min.	13,4	13,4	13,5	13,5
	10 Min.	14,6	13,7	14,7	13,9
	Erwärm.	1,2	0,3	1,2	0,4
Unterschied		0,9		0,8	
		A	B	C	D
		—	+	—	+
Temp. nach	0 Min.	13,3	13,3	13,4	13,4
	10 Min.	14,2	15,2	14,2	15,0
	Erwärm.	0,9	1,9	0,8	1,6
Unterschied		1,0		0,8	

Die Mehrerwärmung der positiven Electrode ist also bei $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$ grösser als bei $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$ und nahezu ebensoviel mal, als die E -Kraft des Thermostromes stärker ist.

Wir haben es hier also mit einem Peltier'schen Effect zu thun, wie auch aus den Versuchen Bouty's¹⁾ hervorgeht, bei welchen mit schwachen Strömen selbst eine Abkühlung der negativen Electrode beobachtet wurde.

Indessen erhebt sich hier eine der von § 1 sub *b* ähnliche Schwierigkeit. Kupfer z. B. ist negativ in Kupfervitriol, das Kupfersulfat liegt also auf einem höhern electrischen Niveau, und ein Strom würde, um auf dieses höhere Niveau zu kommen, Abkühlung zu Wege bringen müssen. Er gibt aber Erwärmung.

Der Peltier'sche Effect und die Richtung des Thermostroms ist also derjenigen entgegengesetzt, welche man nach der bekannten Potentialdifferenz $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$ erwarten sollte.

Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, verweise ich auf die folgende, von Gore²⁾ entdeckte und von mir bestätigt gefundene Thatsache:

1) Bouty, Journal de Phys., Oct. 1879.

2) Gore, Proc. Roy. Soc. 27. p. 513.

Die Thermoströme zwischen Metallen und Flüssigkeiten hängen, was die Richtung betrifft, nur von der Flüssigkeit und nicht von der Natur des Metalles ab.

Wenn man nun bedenkt, dass nach allen Versuchen ein fester Körper in einer Flüssigkeit mit einer Schicht der Flüssigkeit bedeckt wird, deren Bildung nach Pouillet selbst Wärmeentwicklung zur Folge haben kann, und welche Schicht selbst beim Strömen der Flüssigkeit unbeweglich auf ihrem Platze bleibt, so kommt man durch obengenannte Thatsache zu dem Schluss, dass man es hier nicht mit Thermoströmen zwischen Metallen und Flüssigkeiten, sondern mit solchen zwischen der anhaftenden und der freien Flüssigkeit zu thun hat. Dass diese zwei als heterogen betrachtet werden müssen und electriche Differenzen liefern können, ist oftmals behauptet und kürzlich noch von Elster¹⁾ als ein nothwendiges Ergebniss seiner Untersuchungen angeführt.

Zieht man in Betracht, dass die Stromesrichtung in dem erwärmten Punkte meistens die von der Flüssigkeit nach dem Metall ist, so wird man es erklärlich finden, wenn ich annehme, dass die freie Flüssigkeit negativ in Bezug auf die Anhaftende ist. Unter dieser Annahme schwinden alle Schwierigkeiten: der Thermoström geht in der Flüssigkeit von kalt nach warm, und die Erwärmung nach Peltier geschieht an der positiven Electrode (s. Potentialprofil Taf. III B Fig. 9).

Quincke²⁾ machte zwei Metallplatten durch Glühen u. s. w. vollkommen gleich, verband beide durch einen Draht, stellte die eine in eine Flüssigkeit und tauchte nach einiger Zeit auch die trockene ein. In diesem Augenblicke entstand ein kurzwährender Strom von der trocknen zur nassen Platte. Die nasse Platte und der damit verbundene Leitungsdraht, also auch die andere Platte, waren

1) Elster, Wied. Ann. 6. p. 553. 1878.

2) Quincke, Pogg. Ann. 107. p. 12. 1859.

von der Flüssigkeit positiv electricisirt. Als man nun die trockne auch in die Flüssigkeit tauchte, verlief einige Zeit, ehe darauf eine Schicht gebildet war, und so lange passirte ein Strom in angegebener Richtung. Dieser Versuch kann also einigermaßen zur Bestätigung meiner Annahme dienen.

Die electricische Differenz zwischen der freien und der anhaftenden Flüssigkeit direct zu messen, wird äusserst schwierig sein, denn in der Regel wird sie der Wahrnehmung entgehen, weil alle Körper sich mit einer ähnlichen Schicht bedecken. Nehmen wir z. B. Kupfer-Schwefelsäure-Zink, so erhalten wir das Potentialprofil Taf. III B Fig. 10 und was wir messen ist die electricische Differenz *ab*, gerade so, als wenn das Profil Taf. III B Fig. 11 wäre.

Lediglich bei ungleicher Erwärmung der Electroden können die von mir aufgestellten electricischen Differenzen bemerkbar werden.

Weil jetzt die Quelle der hier besprochenen Thermoströme in die Flüssigkeit selbst verlegt worden ist, so könnte man fragen, ob dann wirkliche Thermoströme zwischen Metallen und Flüssigkeiten gar nicht existiren? Indirecte Beweise für das Auftreten dieser letzten Ströme lassen sich wohl finden.

Wenn man z. B. Zink in Potaschelösung stellt und eine der Zinkplatten erwärmt, so entsteht erst ein schwacher Strom in der Flüssigkeit von kalt nach warm und gleich darauf ein stärkerer und schnell zunehmender Strom von warm nach kalt. Nun ist Zink negativ in Kali, und das Potentialprofil hat also die Form Taf. III B Fig. 9b. Wenn bei der ersten Erwärmung die electricische Differenz der gebundenen und der freien Flüssigkeit und darauf die der Metalle mit der Flüssigkeit zunimmt (s. Taf. III B Fig. 12), so wird das Auftreten der beiden Ströme vollständig erklärt. Der starke Strom von warm nach kalt wäre dann wirklich ein Thermostrom zwischen Metall und Flüssigkeit.

Dergleichen Umkehrungen der Stromesrichtung, die an den neutralen Punkt bei Metallen erinnern, hat Gore ebenfalls beobachtet, z. B. bei Chromalaun, Nickel-

sulf.
nicht
heit
diese
oder
mehr
eine
Folg

Wil
Wirl
früh
terie

gross
und
das
mom
nahe
und
rech
Tem
das
nied

sell
rese
der
daru

die
erkl
gene

eine

sulfat, Nickelnitrat u. a., und da man in Flüssigkeiten nicht gut dergleichen vorübergehende Structurverschiedenheiten annehmen kann, wie bei Metallen, so weisen alle diese Stromumkehrungen auf ein Zusammentreffen von zwei oder mehreren Strömen hin. Ich sage: von zwei oder mehreren Strömen, weil auch Concentrationsänderung eine Aenderung der Potentialdifferenz zweier Stoffe zur Folge haben muss.

8. Auch zwischen zwei Flüssigkeiten entstehen nach Wild¹⁾ ziemlich starke Thermoströme; die Peltier'sche Wirkung konnte er aber dabei ebensowenig nachweisen, wie früher E. du Bois-Reymond²⁾, der doch eine starke Batterie und empfindliche Thermometer anwandte.

Wild fragt, ob dies negative Resultat nicht von der grossen Beweglichkeit der Flüssigkeit verursacht werde, und sicherlich spielt diese eine grosse Rolle. Als ich in das Kupfersulfat des mehrgenannten Holztroges drei Thermometer stellte, eins in die Mitte, die beiden anderen sehr nahe den Kupferplatten (obgleich nicht bis zur Berührung) und nur auf der linken Seite eine Kältemischung, auf der rechten warmes Wasser von 30° C. anbrachte, stieg die Temperatur in allen dreien von 17,2° auf 20,6° und war das Thermometer auf der kalten Seite nie mehr als 0,2° C. niedriger als das auf der warmen.

Zu der grossen Beweglichkeit der Flüssigkeiten gesellt sich noch der Nachtheil des langen Quecksilberreservoirs, welches sich ausser auf die Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten auf mehrere Lagen darüber und darunter erstreckt.

Das sind zwei Ursachen, welche meiner Meinung nach die negativen Resultate von Wild und du Bois-Reymond erklären könnten. Ich richtete deshalb den Versuch folgendermassen ein (Taf. IIIB Fig. 13):

Zwei Glasröhren *A* und *A'* waren in der Mitte in einer Länge von 10 cm auf einen Durchmesser von höch-

1) Wild, Pogg. Ann. 103. p. 353. 1858.

2) E. du Bois-Reymond, Berl. Ber. 1856.

stens 1 mm verengt, mit dem obern offenen Ende in einem Glasgefäße *D* befestigt und unten mit Korken geschlossen, durch welche zwei starke Kupferdrähte *c* und *d* gesteckt waren. In den mit kaltem Wasser gefüllten Gläsern *e* und *f* waren mit den Kupferdrähten die Leitungsdrähte verbunden, die nach der Tangentenbussole *T*, dem Commutator *C* und der Batterie *B* führten. Mit feinen Glaspipetten wurden die Röhren *A* und *A'* zuerst mit Kupfersulfat (spec. Gew. 1,2) bis zur Höhe *ab* und darauf weiter mit Schwefelsäure (spec. Gew. 1,07) gefüllt, welche letztere theilweise auch das Glasgefäß *D* füllte. In *a* und in *b* war eine sehr scharfe Grenzfläche. Auf diese Punkte brachte man von aussen gegen das dünne Glas die Löthstellen eines Thermoelementes aus dünnem Kupfer- und Eisendraht, dessen Pole mit den Leitungsdrähten des sehr empfindlichen Spiegelgalvanometers verbunden wurden. Der Strom einer Batterie von 12 Bunsen'schen Elementen wurde nun nacheinander in verschiedener Richtung durch den Apparat geleitet und die Wirkung derselben auf das Thermoelement beobachtet. Der Widerstand der Kette *caDbd* war so gross, dass die Tangentenbussole *T* durch einen Multiplicator *M* ersetzt werden musste.

Zeit	0	5	5	10	10	15	15	20	20	30
Mult.	0	0	+80	+80	-79	-79	+80	+80	-79	-79
			Str. +		Str. -		Str. +		Str. -	
Galv.	2,65	2,65	2,65	2,9	2,9	2,6	2,6	2,7	2,7	2,3
Zeit	30	40	40	50	60	60	60	65		
Mult.	+81	+81	-80	-80	+79	+79	0	0		
	Str. +		Str. -		Str. +					
Galv.	2,3	2,8	2,8	2,3	2,3	2,8	2,8	2,7		

Der Nullpunkt des Spiegelgalvanometers war 2,65, und die Ablenkungen links und rechts vom Nullpunkt betrugen nacheinander:

bei positivem Strom +0,25; 0,05; 0,15; 0,15 cm
 bei negativem Strom -0,05; 0,25; 0,25 cm.

Aus diesen Versuchen geht deutlich der Einfluss der Stromwirkung auf die Erwärmung der Contactpunkte her-

vor. Genaue Untersuchung ergab, dass beim Uebergange des Stromes von Schwefelsäure zum Kupfersulfat Abkühlung stattfand.

Nun entfernte man das Thermoelement und verband die dicken Kupferdrähte *c* und *d* selbst mit dem Spiegelgalvanometer. Der Apparat verhielt sich dann ganz wie ein ziemlich empfindliches Differentialthermometer. Die blosse Berührung mit den Fingern in den Punkten *a* und *b* genügte zu einer sehr deutlichen Ablenkung. Die Richtung des Thermostroms war, wie Wild sie angibt, im erwärmten Punkte vom Kupfersulfat nach Schwefelsäure.

Vergleicht man dieses Resultat mit den früheren, dann stimmen sie nicht mit der Regel Peltier's. Wir haben hier gerade das Umgekehrte, denn der Thermostrom lief im erwärmten Punkte von Kupfersulfat zur Schwefelsäure, während ein vom Kupfersulfat auf Schwefelsäure übergehender Strom Erwärmung anstatt Abkühlung zu Wege brachte.

Dies auffallende Resultat veranlasste mich, die Versuche mit anderen Röhren *A* und anderen Thermoelementen zu wiederholen, aber das Resultat war immer dasselbe: die umgekehrte Peltier'sche Erscheinung.

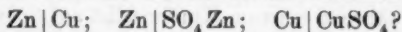
Es würde mir angenehm sein, wenn andere sich entschlossen, diesen delicates Versuch, vielleicht mit besseren Hilfsmitteln, zu wiederholen. Möchten sich meine Resultate bestätigen, so würde daraus, wie man leicht bei Zeichnung der Potentialprofile einsieht, folgen, dass die Potentialdifferenz von Kupfersulfat und Schwefelsäure mit der Temperatur abnimmt. Hierbei muss ich bemerken, dass der Clausius'sche Schluss von der Proportionalität der Potentialdifferenzen mit der absoluten Temperatur auch gänzlich auf dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie basirt ist und also für zwei Flüssigkeiten und für Metalle und Flüssigkeiten nicht zu gelten braucht. Vielleicht dient diese Bemerkung noch zur weiteren Erklärung der früher genannten Stromumkehrungen.

Jedenfalls brauchen wir bei den Versuchen dieser Paragraphen nicht länger zu verweilen, weil nach Kohlrausch¹⁾ die electricischen Differenzen zweier Flüssigkeiten nur eine sehr untergeordnete Rolle in den galvanischen Elementen spielen.²⁾

Am Ende dieses Paragraphen erwähne ich noch die Disjunctionsströme Edlund's³⁾, welche ich noch immer als Thermostrome betrachte, ebenso wie ich mit Wild⁴⁾ den Temperaturunterschied der Kohlenspitzen einer electricischen Lampe einen Peltier'schen Effect nenne.

9. Von grossem Interesse ist die Frage: können wir wirklich die Wirkung einer Säule aus den electricischen Differenzen ihrer Theile erklären?

Ist die electromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes die Summe der electricischen Differenzen:



Diese Frage ist niemals direct gelöst. Allein in der Voraussetzung, dass die Antwort bestätigend sei, hat Kohlrausch den Antheil jeder einzelnen Differenz bestimmt. Er fand⁵⁾:

Zn Cu . . .	+4,17	80,1 Proc.
Zn ZnSO ₄ . .	-3,106	59,7 "
Cu CuSO ₄ . .	-2,071	39,8 "
also 1 Daniell	5,205	100 "

Ich wollte die Frage jedoch direct lösen. Schon früher, in § 4, hatte ich für Zn|Cu 80 Proc. Daniell gefunden, was gut mit obigen Ziffern stimmt und auch von Avenarius⁶⁾ gefunden ist.

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. **79**. p. 177. 1850.

2) Später bemerkte ich, dass Schultz-Sellack (Pogg. Ann. **141**. p. 467. 1870) die normale Peltier'sche Wirkung bei Chlorcalcium und Salmiak nachgewiesen hat.

3) Edlund, Pogg. Ann. **131**. p. 586. 1867.

4) Wild, Pogg. Ann. **106**. p. 621. 1859.

5) Kohlrausch, Pogg. Ann. **88**. p. 473. 1853.

6) Avenarius, Pogg. Ann. **122**. p. 193. 1864.

Die Differenz $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$ bestimmte ich in folgender Weise. (Taf. IIIB Fig. 14).

Auf der Glasplatte *A* standen auf Glasfüßen die beiden Metallscheiben *E* und *C*. *E* ist eine oben gefirniste Messingplatte, *C* eine Zinkplatte. Auf *E* liegt die Zinkplatte *D*, die mit *E* einen Condensator bildet. *D* ist durch den Draht *ef* mit der Zinkplatte *C* verbunden. An *C* ist ein Zinkstreifen *T* geschraubt, der bei *g* ein Ohr hat, in welchem ein Zinkdraht an dem Glasstiel *H* gedreht werden kann. *E* ist durch die Messingdrähte *ab* und *cd* mit dem Quadrantenelectrometer und mit dem Boden verbunden. *B* ist ein dünnwandiges Glasgefäß, mit einem Glasstiel versehen und mit Zinksulfat gefüllt. Nachdem nun der Zinkdraht *g* einige Zeit in die Flüssigkeit eingetaucht gewesen war, wurden zuerst *H* und *G* abgehoben, darauf *ef* und *cd* entfernt und *D* abgehoben. Die Ablenkung vom Electrometer war:

11 13 12 12,5 11,5 Mittel 12 cm.

Nun wurde die Verbindung mit *C* unterbrochen und an die Stelle der Zinkplatte *D* eine Kupferplatte gesetzt, mit welcher der Kupferpol eines Daniell'schen Elementes verbunden war, dessen Zinkpol durch einen Kupferdraht mit dem Boden in Verbindung stand. So lud ich den Condensator ganz in derselben Weise wie im vorigen Versuche, aber jetzt mittelst der Daniell'schen Zelle.

Die Ablenkung war:

26 23,5 25,5 24,5 25,5 Mittel 25 cm,

dennach ist $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4 = 48$ Proc. Daniell.

Zur Bestimmung der Differenz $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$ waren *D*, *C*, *T* und *g* von Kupfer, und die Flüssigkeit war Kupfersulfat.

Ablenkung am Electrometer:

7,5 6,5 6,5 7 7,5 Mittel 7 cm.

Der Versuch mit der Daniell'schen Säule noch einmal wiederholt, ergab:

	im Mittel	25,5 cm	
also ist Cu	CuSO_4	= - 27,4 Proc.	Daniell.
Demnach Zn	Cu	= + 80	"
Zn	SO_4	= + 48	"
Cu	CuSO_4	= - 27,4	"
Total		100,6 Daniell.	

Die Temperatur des Zimmers war sehr hoch, ungefähr 27° C.

Dieses Ergebniss weicht wohl einigermassen von dem Kohlrausch's ab. Ich beabsichtige deshalb, diese Versuche zu wiederholen; die Schwierigkeiten sind aber dabei in unserem feuchten Klima ausserordentlich gross. Indessen glaube ich, die am Anfange dieses Paragraphen gestellte Frage bejahend beantworten zu können.

10. Ich stelle nun folgende Sätze auf:

a. Ueberall, wo zwei Leiter¹⁾ in Berührung kommen, hat die Wärmebewegung Entwicklung von Electricität zur Folge. Daher tritt zwischen beiden Stoffen eine constante electricische Differenz auf.

b. Ist in einer geschlossenen Kette die Gesamtsumme der Potentialdifferenzen von Null verschieden, so tritt in dieser Kette ein andauernder electricischer Strom auf.

c. Dieser Strom existirt auf Kosten der Wärme an dem einen Theile der Contactpunkte und hat Wärmeerzeugung im andern zur Folge.

d. Alle Volta'schen Ströme sind Thermoströme.

e. Die chemische Wirkung in der Säule und den Zersetzungsapparaten ist eine Folge des galvanischen Stroms.

11. Nehmen wir zur Prüfung dieser Sätze eine Kette, bestehend aus einer constanten Zelle und einem Metall-

1) Nach den Versuchen J. Thomson's (Proc. Roy. Soc. 25. p. 169) über die Contactelectricität von Nichtleitern und nach der in seinen Studien über electricische Grenzschichten vorkommenden Berechnung Helmholtz's (Wied. Ann. 7. p. 337. 1879) kann man auch wohl dasselbe von Nichtleitern behaupten. Die ganze Lehre von der Electricität wäre dann auf ein einziges Princip zurückgeführt.

drahte; die Zelle enthält die Metalle a und d und die Flüssigkeiten b und c , während die Kette von dem Metall-drahte f geschlossen wird.

Nennen wir die Potentialdifferenz dieser Stoffe in der Richtung des Stromes nacheinander:

$$b|a, c|b, d|b, f|d, a|f,$$

so ist, weil die electriche Differenz zwischen anhaftender und freier Flüssigkeit zweimal, aber mit entgegengesetztem Zeichen vorkommt, die electromotorische Kraft der Säule:

$$E = b|a + c|b + d|c + f|d + a|f.$$

E ist eine Function der Temperatur, wie auch von Lindig¹⁾ bei den Daniell'schen Elementen gefunden ist.

Die in jedem Contact pro Secunde entwickelte Wärme ist nach Clausius:

$$W = -AJ(V_2 - V_1),$$

in welcher J die Stromstärke, A das thermische Aequivalent und $V_2 - V_1$ die Potentialdifferenz bedeutet.

Die in allen Contacten entwickelte Wärme ist also:

$$W = -AJ\{b|a + c|b + d|c + f|d + a|f\}.$$

oder:

$$W = -AJE.$$

Also wird in der Säule eine Wärmemenge verbraucht von:

$$AJE \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Dies ist der erste Satz Edlund's in seiner Abhandlung über die thermischen Erscheinungen beim galvanischen Strome.²⁾

Weiter ist die galvanische Erwärmung durch Widerstand in der Gesamtkette nach dem Joule'schen Gesetze:

$$W' = +AJ^2R = +AJE \text{ Wärmeeinheiten,}$$

also:

$$W + W' = 0.$$

1) Lindig, Pogg. Ann. 123. p. 1. 1864.

2) Edlund, Pogg. Ann. 159. p. 420. 1876.

Die Summe der durch die Electricität verbrauchten und erzeugten Wärme ist in der Gesamtkette Null.

Wenn man also eine Säule mit ihrem Schliessungsdraht in ein Calorimeter stellt, so ist die beobachtete Temperaturerhöhung nur allein der in der Säule stattfindenden chemischen Wirkung zuzuschreiben, also auch gleich derjenigen, welche die rein chemische Wirkung für sich selbst zu Wege bringen würde.

Dies Resultat ist bekanntlich von Favre und Joule durch zahlreiche Versuche festgestellt und hat die Meinung bestätigt, dass die Quelle der Electricität in der chemischen Wirkung gelegen sei.

Nicht eher aber kann ich auf diese Meinung einigen Werth legen, bis man erklärt hat, wie dann in einer Säule, worin bei offener Kette keine Spur chemischer Wirkung zu finden ist, der electricische Strom beginnt.

Nach der in seinem Lehrbuche, Th. III p. 230 vorkommenden Regel zu urtheilen, nämlich:

„Der Strom verläuft immer in der Richtung, in welcher die chemischen Wirkungen, welche sich zu dem Strome gesellen, einen Gewinn von Wärme zur Folge haben,“

stellte Bosscha sich diesen Beginn ungefähr wie folgt vor:

Sobald die Theilchen einer Zelle vernommen haben, dass irgendwo die Kette geschlossen und der Electricität Gelegenheit zu einem Ausgange geboten ist, berechnen sie schnell, nach welcher Seite ein Gewinn von Wärme zu erwerben ist, und schliesslich setzt sich die Electricität in der berechneten Richtung in Bewegung.

Aber was ist zu thun, wenn die Berechnung nach beiden Seiten einen Wärmeverlust aufweist, wie z. B. bei der Zelle Blei-Wasser-Kupfer. Nach Favre ist nämlich:

D
einen
die R

b,
eine c
Schne
daran

keit b
des S

I
sius'

schrei
finden

Molec
verbin

der ä
welch

finden
Gleich

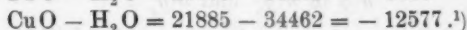
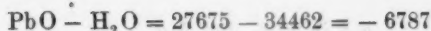
U
bald

dort
der l

verän
im a

u. s.

2
Von
103.



Doch liefert diese Zelle: Blei-dest. Wasser-Kupfer, einen ziemlich starken Strom, welcher in der Flüssigkeit die Richtung von Blei nach Kupfer hat.

b. Zweitens nehme ich eine Kette, in welcher sich eine constante Säule und ein Zersetzungsapparat befindet. Schneiden wir z. B. den Draht *f* irgendwo durch und löthen daran zwei gleiche Metallplatten *g*, die in einer Flüssigkeit *b* eintauchen. Es sollen sich ferner beim Durchgange des Stromes die Gase *p* und *q* abscheiden.

Ich stelle mir nun die Flüssigkeiten im Sinne Clausius' vor, sodass sich die Theilchen zugleich in einer fortschreitenden, drehenden und schwingenden Bewegung befinden, wobei sich bald hier, bald dort ein Theil eines Molecüls mit einem andern Theile eines andern Molecüls verbinden kann. Beinahe ebenso gut kann ich mich mit der älteren Vorstellung Buys-Ballot's²⁾ vereinen, nach welcher sich die Theilchen in solchen Schwingungen befinden, dass eine äussere Kraft sie leicht über das labile Gleichgewicht hinausbringt.

Unter dem Einflusse des Stromes scheiden sich nun bald hier, bald dort die Gase *p* und *q* ab und modificiren dort die electriche Differenz zwischen den Electroden und der Flüssigkeit. Nach der Terminologie Wiedemann's verändert sich dann z. B. $\text{Pt}|\text{H}_2\text{SO}_4$ in $\text{Pt}_H|\text{H}_2\text{SO}_4$ und im allgemeinen:

1) Berthelot in seiner „Essai de méc. chim.“ gibt in Tabl. 22 u. s. w. folgende Zahlen:

Oxyde de plomb hydraté	26,7
„ „ „ anhydre	25,5
Protoxyde de cuivre . .	21
Bioxyde de cuivre . . .	19,2
Eau	34,5

2) Physiologie van het onbewerkt. ryk der natuur, Utrecht 1849. Von dieser merkwürdigen Schrift ist ein Auszug zu finden Pogg. Ann. 103. p. 140. 1858.

$$h|g \text{ in } h|g_p \text{ und } h|g_q.$$

Wahrscheinlich wird auch die electrische Differenz der anhaftenden und freien Flüssigkeit geändert, und alle diese Aenderungen zusammen nennen wir die Polarisation p .

Diese Aenderung geschieht aber nur hier und dort, jedesmal an einer andern Stelle der Electroden, allmählich an mehreren und endlich auf der ganzen Oberfläche; alsdann ist das Maximum der Polarisation erreicht.

Nun erscheint es mir natürlich, anzunehmen, dass, ehe das Maximum erreicht ist, sich der Strom im Zersetzungsapparate verzweigt; ein Theil folgt dem Flüssigkeitstheile, welcher durch die von den Gasen veränderten Electroden theile begrenzt wird, während der Rest des Stromes den andern Flüssigkeitstheil durchläuft. Ich nehme also an, dass hier dasselbe geschieht, als wenn man auf eine der Platinelectroden eines Voltameters hier und da Zinkknöpfe aufsetzte.

Setzen wir den Fall, dass in einem gewissen Augenblicke der erste Theil der Flüssigkeit $\frac{1}{n}$ des Ganzen ist, so haben wir, wenn der Gesamtwiderstand des Zersetzungsapparates r und der der übrigen Theile der Kette R ist, folgende Stromverzweigung (Taf. IIIB Fig. 15):

E ist die Säule mit der electromotorischen Kraft.

$$E = b|a + c|b + d|c + f|d + a|f$$

und dem Widerstande R .

AC ist der geänderte Theil des Zersetzungsapparates, in welchem der Widerstand $= nr$ und die electromot. Kraft $= -p = h|g_q + g_p|h$.

ABC ist der ungeänderte Theil des Voltameters mit dem Widerstande $r \frac{n}{n-1}$ und der electromotorischen Kraft:

$$0 = h|g + g|h.$$

Nach den Kirchhoffschen Gesetzen hat man nun:

$$J = i_1 + i_2, \quad JR + \frac{i_2 nr}{n-1} = E, \quad i_1 nr + p = i_2 r \frac{n}{n-1},$$

also:

(4)

(5)

D
Polar

mum,
schwin
die O
mel is
sämm
Null
hier
tigen.

V
U-för
Beide
ter S
gleich
aber

I
verbu
selber
Batter
zweit
und
zige
in e

c mi
a mi
feste

setzu
hätte
der

$$(4) \quad J = \frac{E - \frac{p}{n}}{R + r} \quad \text{und:}$$

$$(5) \quad i_1 = \frac{nJr - (n-1)p}{n^2r}; \quad i_2 = \frac{n-1}{n^2r}(Jnr + p).$$

Die Formel (4) ergibt für den zeitlichen Werth der Polarisation p' den Ausdruck $\frac{p}{n}$, in welchem p das Maximum, und n eine Zahl ist, die von ∞ bis 1 mit einer Geschwindigkeit abnimmt, welche durch die Stromstärke und die Oberfläche der Electroden bestimmt wird. Diese Formel ist in Uebereinstimmung mit den Versuchen, welche sämmtlich ein beständiges Anwachsen der Polarisation von Null bis zum Maximum zu erkennen geben. Ich gebe hier noch folgende Versuche, welche obige Formel bestätigen.

Von zwei Voltametern V und V' war V eine lange, U-förmige Röhre von $2\frac{1}{2}$ m und V' ein kleines Glas. Beide Apparate waren mit derselben Flüssigkeit (verdünnter Schwefelsäure) gefüllt, und in beiden befanden sich gleich dicke Platindrähte als Electroden, deren Abstand aber in V $2\frac{1}{2}$ m und in V' nur 1 cm betrug.

Beide Apparate waren in der Weise mit einer Wippe A verbunden (Taf. III B Fig. 16), dass in der einen Lage derselben jedes Voltameter von einem gesonderten Strome der Batterien B und B' durchflossen wurde, während in der zweiten Lage der Wippe die Batterien nicht mehr wirkten, und V und V' mit einem Spiegelgalvanometer G eine einzige Kette bildeten, in welcher ihre Polarisationsströme in entgegengesetzter Richtung verliefen.

In der Lage I der Wippe war a mit e , b mit f , c mit g und d mit h in Verbindung, und in der Lage II a mit m , b mit n , c mit o und d mit p ; a und b waren in fester Verbindung mit V und c und d mit V' .

Nachdem in der Lage I der Wippe die Wasserzersetzung in V und V' einige Zeit, z. B. 10 Sec., gedauert hatte, wurde plötzlich die Wippe in die Lage II gebracht, der erste Ausschlag am Galvanometer G beobachtet und

gleich darauf die Wippe wieder in die Lage I zurückgeführt. Dann liess man aufs neue, jetzt aber für längere Zeit, z. B. 20 oder 30 Sec., den Strom der Batterien *B* und *B'* wirken und beobachtete wieder momentan den Ausschlag am Galvanometer. Auf diese Weise konnte man die Stärke beider Polarisationsströme nach beliebiger Zeit vergleichen.

In den folgenden Tabellen bezeichnet *t* die Zeit zwischen der Lage I und II der Wippe, *G* den Galvanometerausschlag.

Versuch I, mit stark angesäuertem Wasser, in beiden Voltametern deutliche Gasentwicklung:

<i>t</i> = 10	20	30	40	60 Sec.,	5	10 Min.
<i>G</i> + 1	-1	+1	+0,5	-1	-0,5	-0,4

Strom in *V'* in entgegengesetzter Richtung *t* = 2 Min., *G* -50,

Strom in *V'* wie früher, der in *V* umgekehrt *t* = 2 Min., *G* +49,6.

Versuch II, mit schwach angesäuertem Wasser, bei *V'* Gasentwicklung, bei *V* nach einiger Zeit kleine Gasblasen:

<i>t</i> = 10	20	40	50	60	75 Sec.,	2	3	5	10 Min.
<i>G</i> + 11	+9	+10	+12	+9	+5,2	+3,2	+4	+6	+5,5

Strom in *V'* in entgegengesetzter Richtung *t* = 2 Min., *G* -50,

Strom in *V'* wie früher, der in *V* umgekehrt *t* = 2 Min., *G* +43.

Versuch III, mit sehr schwach angesäuertem Wasser, bei *V'* schwache Gasentwicklung, bei *V* Electrode vollkommen blank.

Bei den Versuchen II und III Galvanometerrollen dichter am Spiegel.

<i>t</i> = 10	20	30	60	60	60	60 Sec.,	5	10 Min.
<i>G</i> + 1,2	+1	+0,8	+1	+1,2	+1,3	+1,2	+1,1	+1,2

Strom in *V'* umgekehrt *t* = 1 Min., *G* -1,6

Strom in *V'* wie früher, der in *V* umgekehrt *t* = 1 Min., *G* +2.

Versuch IV. Alles wie in Versuch III.

<i>t</i> = 10	20	40	60 Sec.,	5	10 Min.,	5 Stdn.
<i>G</i> + 1	+0,9	+0,9	+1,3	+1,4	+1,2	+0,6.

Beim Wechseln der Pole in *V'* und *V*:

<i>t</i> =	1 Min.,	<i>G</i> -2,7;	+2,4.
------------	---------	----------------	-------

Nennen wir pk und pl die Polarisation in der kurzen und in der langen Röhre, so folgt aus:

Versuch	I	$pl = pk,$
"	II	$pl = 0,75pk,$
"	III	$pl = 0,15pk,$

während Versuch IV zeigt, dass in 5 Stunden das Verhältniss $\frac{pl}{pk}$ nur von 0,4 auf 0,6 steigt. Bei sehr grossen Widerständen bleibt also die Polarisation p' für längere Zeit weit unter dem Maximum p .

Die in den Contacten entwickelte Wärme ist nach (4) und (5): in der Säule $= -AEJ$,

$$\text{im Zersetzungsapparat} + Ap i_1 = A \left(\frac{pJ}{n} - \frac{p^2(n-1)}{n^2 r} \right)$$

Die galvanisch entwickelte Wärme beträgt:

in der Säule und dem Verbindungsdraht $f = AJ^2 R$,

$$\text{im Zersetzungsapparat} = A \left(i_1^2 n r + i_2^2 \frac{n r}{n-1} \right)$$

$$= A \left\{ J^2 r + \frac{n-1}{2^2 r} p^2 \right\}.$$

Zusammen erhält man also:

$$-AEJ + Ap \frac{J}{n} + AJ^2 (R + r),$$

was nach (4) wieder Null liefert.

Dies Resultat stimmt wieder mit den Versuchen Favre's.

Die allein im Zersetzungsapparate entwickelte Wärme beträgt:

$$(6) \quad Ap i_1 + A \left(i_1^2 n r + i_2^2 \frac{n r}{n-1} \right) = A \left(\frac{Jp}{n} + J^2 r \right).$$

Hier ist $\frac{p}{n}$ natürlich die Polarisation p' zur Zeit der Beobachtung und $J^2 r$ die auf gewöhnliche Weise berechnete galvanische Wärme G im Zersetzungsapparate, und also gelangt man zum zweiten Satze Edlund's: dass in jedem Zersetzungsapparate ausser der galvanischen Wärme noch soviel Wärme producirt wird,

als von der zeitlichen Polarisisation p' angedeutet wird.

Raoult¹⁾ misst bei seinen calorimetrischen Untersuchungen auch die im Zersetzungsapparate entwickelte Wärme. Er nennt locale Wärme L die Differenz der beobachteten Wärme B , und der galvanischen Wärme G . Den Ausdruck AJp' nennt er die Volta'sche Wärme V , des Voltameters. Nach seiner Schreibweise muss also, da in der beobachteten Erwärmung auch die Abkühlung durch chemische Zersetzung begriffen ist, Formel (6) werden:

Beob. Wärme = $L + G = V + G$ — chemische Wärme
oder chemische Wärme = $V - L$ (6),

welches gerade der durch viele Versuche bestätigte Ausdruck des Satzes Raoult's ist:

Die Differenz der Volta'schen und der localen Wärme ist immer gleich dem calorischen Aequivalent der chemischen Bildung des Electrolyten.

c. Findet die Polarisisation in der Zelle selbst statt, und wendet man auf diesen Fall dieselbe Regel der Stromverzweigung an, so erhält man wieder:

$$J = \frac{E - \frac{P}{n}}{R + r},$$

und wieder ist die Gesamtwärme in der ganzen Kette, die chemische ausgenommen, gleich Null.

Für die in der Säule allein entwickelte Wärme erhält man:

$$W_1 - AJ \left(E - \frac{P}{n} \right) + AJ^2 R_1 + \text{chem. Wärme},$$

wenn R_1 den innern Widerstand vorstellt. Setzen wir die chemische Wärme gleich aJ , so können wir obige Gleichung auch schreiben:

$$W_1 = AJ^2 R_1 + J(a - AE')$$

1) Raoult, Ann. de chim. (4), 4. p. 411. 1865.

und gelangen so zu dem von Bosscha¹⁾ aus den Versuchen Favre's abgeleiteten Satze:

Ausser der dem Leitungswiderstande und dem Quadrate der Stromstärke proportionalen Wärmemenge entsteht noch eine Wärmemenge, welche der Stromstärke und der Differenz der wahren electromotorischen Kraft der Säule und der aus dem electrothermischen Aequivalent berechneten proportional ist.

Dieser Satz gilt aber nur für die Zelle selbst, nicht für das Voltameter.

Favre hat später²⁾ noch Versuche angestellt mit den Elementen: Zink-Salzsäure-Platin, Cadmium-Salzsäure-Platin u. a., die in ein Calorimeter gebracht waren, während der Platindraht, der die Pole verband, sich ausserhalb des Calorimeters befand und so viel Widerstand lieferte, dass der in den Elementen vernachlässigt werden konnte. In diesem Falle muss die beobachtete Wärme $= -AJ\left(E - \frac{p}{n}\right) + \text{chemische Wärme}$ gewesen sein.

Nun ist nach Poggendorff³⁾ die electromotorische Kraft der Elemente Zink-Salzsäure-Platin ohne Polarisation 1,54 Daniell. Die Polarisation durch Wasserstoff allein beträgt im Maximum 1,2 Daniell, welches Maximum bei dem grossen Widerstande bei weitem nicht erreicht sein wird, weil der Versuch Favre's nur 1500 Sec. dauerte. (Siehe die Versuche unter 11 b).

Nach Berthelot⁴⁾ ist die chemische Wärme in dieser Säule $= \text{Zn} | \text{Cl} - \text{HCl} = 56,4 - 39,3 = 17,1$, also in der der Daniell'schen Säule ausgedrückt: $\frac{17,1}{23,9} = 0,71$ Daniell. In gewissen Einheiten erhält man also für die in der Zelle entwickelte Wärme $0,71 - \left(1,54 - \frac{1,2}{n}\right)$, wo n eine grosse Zahl.

1) Bosscha, Pogg. Ann. 108. p. 162. 1859.

2) Favre, Compt. rend. 68. p. 1300. 1869.

3) Pogg. Ann. 70. p. 60. 1847.

4) Berthelot, Essai de méc. chem. 1. Tabl. 23. 1879.

Es ist also nicht befremdlich, dass Favre bei dieser Zelle, Zink-Salzsäure-Platin, Abkühlung beobachtete.

d. Thomson¹⁾ und Bosscha²⁾ haben Versuche mit Wasserzersetzungsgapparaten angestellt, bei welchen die positive Electrode aus Platin, aber die negative aus Zink verfertigt war.

Beide fanden in diesem Zersetzungsgapparate eine stärkere Erwärmung, als wenn beide Electroden aus Platin bestehen.

Man braucht nur das Potentialprofil für beide Zersetzungsgapparate zu zeichnen (Taf. IIIB Fig. 17), um dies Resultat begreifen zu können. Die starken abwärts gerichteten Sprünge im zweiten Falle erklären alles.

Bei diesen Experimenten Bosscha's war nur ein einziges Thermometer mitten in die Flüssigkeit gestellt. Sein Schluss³⁾, dass in diesem Falle die negative Electrode stärker erwärmt werde als die positive, ist also unberechtigt.

e. Tip⁴⁾ u. a. haben gefunden, dass in einer Zersetzungszelle die positive Electrode beinahe immer wärmer wird als die negative. Meine Erklärung davon findet man in § 7.

Setzen wir nun den Fall, dass man einen Strom einige Zeit durch einen Zersetzungsgapparat leitet, plötzlich den Strom unterbricht und den Apparat mit einem Galvanometer verbindet. Die positive Electrode ist dann wärmer als die negative, liegt auch auf einem andern, in der Regel höhern, Potentialniveau, und es tritt somit ein Strom auf in einer der des Hauptstromes entgegengesetzten Richtung.

Dieser Strom hat ganz das Ansehen eines Polarisationsstromes und erklärt, wie man letztern auch da wahrnimmt, wo man schwerlich in der chemischen Wir-

1) Thomson, Rep. of the Brit. Assoc. 1852.

2) Bosscha, Pogg. Ann. 103. p. 517. 1858.

3) Pogg. Ann. 103. p. 521. 1858.

4) Tip, Inaug. Diss. Utrecht 1854.

kung die Ursache finden kann, z. B. bei den Versuchen von Beetz¹⁾ mit Quecksilberjodid und Fluorblei und bei denen von Sabine²⁾ mit Selen.

Die Versuche E. Rood's³⁾ finden eine ähnliche Erklärung. Eine Platinplatte *B* theilte ein Glasgefäß in zwei ganz abgesonderte Theile. In jeder Abtheilung befand sich angesäuertes Wasser und eine Platinplatte, *A* und *C*. Wenn nun *A* und *B* einige Zeit mit einer Batterie in eine Kette gebracht wurden, und man verband dann später *B* und *C* mit einem Lippmann'schen Electrometer, so spürte man einen Strom, der in der Flüssigkeit von *C* nach *B* gieng. Die Ursache hiervon war, dass *B* durch den Strom erwärmt worden, während *C* kalt geblieben war.

Rood fand den bewussten Strom stärker, wenn *B* die positive Electrode ausmachte, als im Fall sie die negative war. Das kommt wieder daher, dass die positive Electrode stärker erwärmt wird als die negative.

Jedoch lässt mich die lange Dauer des von Rood gefundenen Stromes glauben, dass auch noch eine geringe Durchdringung der Gase stattgefunden hat.

f. Die chemische Wirkung in der Säule ist eine Folge des electrischen Stromes, aber die dabei entwickelte Wärme ist ein unentbehrliches Aequivalent für den in den Contactpuncten erlittenen Wärmeverlust. Diese chemische Wärme ist das Magazin, aus welchem der Strom fortwährend Nahrung zieht und neue Kräfte bekommt. In diesem Sinne kann man noch immer sagen, dass die chemische Wärme durch die ganze Kette verbreitet wird.

Die Wärmeabsorption in der Säule in dt Sec. ist:

$$AEJdt,$$

1) Beetz, Pogg. Ann. 92. p. 457. 1854.

2) Sabine, Phil. Mag. 5. p. 5. 1878.

3) Rood, Berl. Monatsber. p. 217. 1876. — Der Versuch rührt zuerst von Crova her (Mondes 5. p. 210. Wiedemann, Galv. 1. § 498). Die Red.

die chemischen Actionen liefern in derselben Zeit, wenn a das electrochemische Aequivalent,

$aJdt$ Einheiten;

im ganzen findet also eine Wärmeproduction statt von:

$Jdt (a - AE)$ Einheiten.

Ist nun $a < AE$, so sinkt allmählich die Temperatur und somit auch die electromotorische Kraft der Säule; nach kürzerer oder längerer Zeit verschwindet der Strom.

Ist $a > AE$, so steigt die Temperatur und mit dieser auch die electromotorische Kraft der Säule und, wenn keine anderen Umstände eintreffen, kann E den Werth $\frac{a}{A}$ erreichen, wie es bei den constanten Elementen nach den Messungen Bosscha's¹⁾ der Fall ist.

Es geht hiermit wie mit einer von einer Dampfmaschine oder von irgend einem andern Motor getriebenen dynamo-electrischen Maschine.

Schliesst man die Pole mittelst eines kurzen Drahtes von geringem Widerstande, so entsteht ein so kräftiger Strom, dass dessen Reaction den Gang des Motoren verzögert und diesen bald zur Ruhe bringt. Die Maschine geht nicht an.

Wenn aber der Widerstand grösser ist, so steigt die Intensität des Stromes bis auf ein constantes und bleibendes Maximum.

Ich werde später noch weiter auf diese Gegenstände eingehen.

Utrecht, December 1879.

1) Bosscha, Pogg. Ann. 101. p. 517. 1857.

**III. Ueber die Ursache der Electricitätserregung
beim Contact heterogener Metalle;
von Prof. Franz Exner.**

(Aus dem 80. Bd. d. Sitzber. d. k. Akad. d. Wiss. II. Abth. Juli-Heft.
Jahrg. 1879; mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

So oft man auch die Thatsache, dass beim Contact heterogener Metalle Electricität entwickelt wird, experimentell zu constatiren im Stande war, so konnte man doch eine stichhaltige Erklärung dieser Erscheinung bisher nicht geben; die Contacttheorie, sowie die sogenannte chemische Theorie nahmen beide diese Erscheinung für sich in Anspruch, und die Anhänger beider Theorien dürften heutigen Tages an Zahl ziemlich gleich sein. Eine Untersuchung über die Natur der galvanischen Polarisirung hat mich nun zu einer ganz bestimmten Ansicht über die Entstehung der sogenannten Contactelectricität geführt, einer Ansicht, die durch die nachfolgend mitgetheilten Beobachtungen verificirt werden soll. In der eben angeführten Untersuchung¹⁾ habe ich den Nachweis geliefert, dass die Entstehungsursache des Polarisationsstromes nicht, wie bisher ganz allgemein angenommen wurde, in dem Contacte der Electroden mit den daran ausgeschiedenen Ionen zu suchen sei, sondern in der Wiedervereinigung der letzteren, wobei die electromotorische Kraft des so entstehenden Stromes durch den Wärmewerth dieser Vereinigung gemessen wird, ganz so wie die electromotorische Kraft irgend eines Hydroelementes durch den Wärmewerth der in demselben sich abspielenden chemischen Processe. Mit einer sogenannten Contactwirkung hat also die Entstehung des Polarisationsstromes, und selbstverständlich auch die jedes andern, gar nichts zu thun.

Wenn demnach in dieser Beziehung sich die Basis der Contacttheorie als vollständig unzuverlässig ja über-

1) Exner, Wien. Ber. 78. Juli 1878.

flüssig erwies, so lag der Gedanke nahe, auch die ersten Anfänge dieser Theorie, d. h. die Volta'schen Fundamentalversuche einer Kritik von diesem Standpunkte aus zu unterziehen, d. h. es lag der Gedanke nahe, die Ursache der Electricitätsentwicklung beim Contacte zweier Metalle nicht in diesem Contacte, sondern in vorangegangenen chemischen Einwirkungen der umgebenden Medien auf die Metalle zu suchen. Deshalb habe ich am Schlusse der oben erwähnten Abhandlung über die Polarisirung unter Hinweis auf die Analogie zwischen Spannungsreihe und Oxydationsreihe die Vermuthung ausgesprochen, dass die sogenannte Contactelectricität durch die Oxydation der sich berührenden Metalle von Seiten des Sauerstoffes der Luft hervorgebracht werde, nach denselben Gesetzen, nach welchen im Hydroelemente die Electricität durch die Oxydation des Zinkes entwickelt wird. Wenn diese Vermuthung sich bestätigt, und sie hat sich bestätigt, so muss die electromotorische Kraft bei Berührung zweier Metalle in Luft messbar und ausdrückbar sein durch die Verbrennungswärmen der beiden Metalle.

Der erste Versuch einer Bestätigung dieser rein chemischen Theorie bestände also in einem Vergleich zwischen den erzeugten electromotorischen Kräften und den Verbrennungswärmen der Metalle.

Die letzteren sind schon durch ältere Versuche von Favre, Favre und Silbermann und in neuerer Zeit durch die umfassenden thermo-chemischen Untersuchungen von J. Thomsen bekannt gemacht worden; des letztern Autors Angaben dürften wohl auf die grösste Genauigkeit und Verlässlichkeit Anspruch haben, weshalb auch bei allen folgenden Berechnungen nur seine Zahlen zu Grunde gelegt wurden.

Bei weitem weniger gut steht es mit den Angaben der verschiedenen Autoren bezüglich der electromotorischen Kraft beim Contact zweier Metalle; hier bedingt schon die grosse Schwierigkeit der Versuche beträchtliche Differenzen. Doch geht aus allen bisher bekannten Beobachtungen mit

Eviden
der Re
Sc
ergebe
Contac
stetig
unoxy
D
suche
der O
führun
torisch
wenn

Queck
Result
wir in
und C
Zn/A

V
dieser
spec
nicht
ihre
bestir
bekan
wicht
R. K
der
hinzu

1
2
3
4
An

Evidenz hervor, dass die Spannungsreihe identisch ist mit der Reihe der Oxydirbarkeit.

Schon die ersten Versuche von Volta¹⁾ haben das ergeben; Volta findet die Spannungsreihe beim trockenen Contact der Metalle Zn, Pb, Sn, Fe, Cu, Ag, Au, C, also stetig verlaufend vom leichter oxydirbaren Metalle zu den unoxydirbaren.

Diese, wenngleich nur qualitativ ausgeführten Versuche mussten schon die Aufmerksamkeit auf den Vorgang der Oxydation lenken. Quantitative Angaben ohne Zurückführung auf irgend eine bekannte Einheit der electromotorischen Kraft verdanken wir ferner Hankel²⁾, er findet, wenn die Spannung zwischen Zn und Cu = 100 gesetzt wird:

Al	Zn	Pb	Hg	Fe	Cu	Au	Ag	C	Pt
220	200	156	119	116	100	90	82	78	77

Diese Zahlen stimmen, wenigstens mit Ausnahme des Quecksilbers, mit dem oben Gesagten überein. Aehnliche Resultate erhält auch Gerland.³⁾ Er findet z. B., wenn wir in üblicher Weise die Potentialdifferenz zwischen Zn und Cu mit Zn|Cu bezeichnen, Zn|Cu = 100; Zn|Ag = 109, Zn|Au = 115.

Wenn es sich aber darum handelt, über die Ursache dieser Potentialdifferenzen eine bestimmte Ansicht auszusprechen, so ist es natürlich von höchster Wichtigkeit, nicht nur die relativen Werthe derselben, sondern auch ihre absoluten zu kennen, d. h. ihr Verhältniss zu einer bestimmten electromotorischen Kraft, deren Wärmewerth bekannt ist, z. B. der des Daniell'schen Elementes. Diese wichtige Bestimmung ist, so viel mir bekannt, zuerst von R. Kohlrausch ausgeführt worden, und seither sind leider nur vereinzelte und wenig verlässliche Beobachtungen hinzugekommen.

Kohlrausch⁴⁾ hat die folgende Methode eingeschla-

1) Volta, Ann. d. chem. et phys. 40. p. 225.

2) Hankel, Pogg. Ann. 126. p. 440. 1865; 131. p. 607.

3) Gerland, Pogg. Ann. 133. p. 513. 1868.

4) Kohlrausch, Pogg. Ann. 82. p. 407. 1851.

gen: er bildet aus den zu untersuchenden Metallen einen Condensator, verbindet denselben mit den Polen eines Daniell'schen Elementes einmal in dem einen Sinn, das andere Mal im entgegengesetzten und misst beide Male die erhaltenen Electricitätsmengen am Dellmann'schen Electrometer. Ist die Potentialdifferenz der beiden Condensatorplatten z. B. gleich P , die der Pole des Elementes $= D$, so hat man die Condensatorladung das eine Mal proportional $P + D$, das andere Mal proportional $P - D$, woraus das gesuchte Verhältniss $\frac{P}{D}$ entnommen werden kann. Eine directe Verbindung der beiden Platten durch einen Draht liefert dann noch eine Controlbeobachtung.

Auf diese Weise findet Kohlrausch die Differenz $\text{Zn}|\text{Pt} = 0,6$ Daniell, und das Verhältniss $\frac{\text{Zn}|\text{Pt}}{\text{Zn}|\text{Cu}}$ variirend von $\frac{106}{100} - \frac{111,2}{100}$. Auf die wahrscheinliche Ursache dieser Inconstanz wird im Folgenden noch Gelegenheit sein zurückzukommen.

In jüngster Zeit sind noch einige Messungen, diesen Gegenstand betreffend, ausgeführt worden, so z. B. von Clifton¹⁾ ebenfalls nach der Methode des Condensators; er findet:

$$\text{Zn}|\text{Fe} = 0,694 \text{ Daniell}$$

$$\text{Fe}|\text{Cu} = 0,095 \quad "$$

und daraus $\text{Zn}|\text{Cu} = 0,789 \quad "$

unter Anwendung des Volta'schen Spannungsgesetzes, dessen Richtigkeit wohl nicht bezweifelt werden wird. Die Resultate von Kohlrausch scheinen mir aber grössere Genauigkeit zu besitzen. (Kohlrausch findet nach den obigen Zahlen $\text{Zn}|\text{Cu}$ ungefähr gleich 0,5 Daniell.) Im grossen und ganzen analoge Resultate wie Clifton erhielten auch Ayrton und Perry.²⁾

Zu erwähnen wäre ferner noch ein älterer Versuch

1) Clifton, Proc. Roy. Soc. 26.

2) Ayrton und Perry, Proc. Roy. Soc. 27.

von W
Zn|Cu
trome
gemach
sirte N
bunden
Sinne
eines I
wiegt
beiden
der el
dass ö
kleiner
achtung
T
Kupfe
motor
sogar
D
die Ba
schen
wegs
dass
sich
Elect
dersel
erst
brach
accep
I
alle
der
versch
Elect

von W. Thomson¹⁾, der über die absolute Grösse von Zn|Cu Aufschluss gibt. In seinem bekannten Ringelectrometer wurden die beiden Halbringe aus Zn und Cu gemacht, über dem Schlitze schwebte eine beliebig electricisirte Nadel. Werden die beiden Halbringe metallisch verbunden, so weicht die Nadel in dem einen oder andern Sinne aus; verbindet man aber dieselben mit je einem Pole eines Daniell'schen Elementes in passendem Sinne, so überwiegt die Kraft des letztern über die Contactkraft der beiden Metalle, und man kann es durch geeignete Theilung der electromotorischen Kraft des Daniell dahin bringen, dass die Nadel in Ruhe bleibt. Es wäre somit Zn|Cu kleiner als 1 Daniell, was auch mit allen übrigen Beobachtungen übereinstimmt.

Thomson hat ferner beobachtet, dass, wenn man den Kupferhalbring in der Flamme oxydirt, dann die electromotorische Kraft desselben mit Zn bedeutend steigt, ja sogar etwas grösser werden soll als 1 Daniell.

Die vorstehend mitgetheilten Daten bilden sozusagen die Basis der beiden jetzt herrschenden Theorien des Volta'schen Versuches; sie geben aber auch schon einen halbwegs brauchbaren Prüfstein desselben ab. Es ist bekannt, dass schon Volta selbst eine verschiedene Einwirkung der sich berührenden Metalle auf die in ihnen enthaltenen Electricitäten annahm, in Folge deren eine Neuvertheilung derselben erfolgt. Diese Ansicht ist, soviel mir bekannt, erst von Helmholtz in eine ganz bestimmte Form gebracht worden, in der sie heutigen Tages ganz allgemein acceptirt wird.

Helmholtz²⁾ sagt: „Es lassen sich nämlich offenbar alle Erscheinungen in Leitern erster Classe herleiten aus der Annahme, dass die verschiedenen chemischen Stoffe verschiedene Anziehungskräfte haben gegen die beiden Electricitäten — Die Contactkraft würde demnach

1) Thomson, Proc. of Manch. Soc. II.

2) Helmholtz, „Ueber die Erhaltung der Kraft“.

in der Differenz der Anziehungskräfte bestehen, welche die der Berührungsstelle zunächst liegenden Metalltheilchen auf die Electricitäten dieser Stelle ausüben.“

Gegen diese Stelle ist bekanntlich von Clausius¹⁾ Einspruch erhoben worden, wenigstens insofern sich aus dieser Contactkraft „alle Erscheinungen in Leitern erster Classe herleiten“ lassen sollen, und zwar zunächst mit Rücksicht auf die Erscheinungen der Thermoelectricität.

Im übrigen aber ist diese Hypothese heutigen Tages gang und gäbe, und es lässt sich nicht leugnen, dass durch diese ganz bestimmte Vorstellung einer jeden Untersuchung auf diesem Gebiete ein ganz wesentlicher Dienst geleistet wurde. Etwas anderes ist die Frage, ob wir auch nach dem heutigen Stande der Dinge noch bemüssigt sind, an derselben fest zu halten, oder ob sich nicht eine ungezwungenere Erklärung des Volta'schen Phänomens finden lässt, eine Erklärung, die sich auch mit einer Reihe anderer wohluntersuchter Phänomene in Einklang bringen lässt.

Eine solche ist, wie mir scheint, die von den Gegnern der Contacttheorie, den Begründern der chemischen Theorie aufgestellte Ansicht, dass zwei Metalle bei ihrem Contact nur dann Electricität zu entwickeln im Stande sind, wenn dieselben gleichzeitig einer chemischen Veränderung unterliegen; diese Ansicht strebt darnach, die Electricitätsentwicklung beim Volta'schen Versuch auf dieselben Ursachen zurückzuführen, die im Hydroelemente wirken.

Es ist in der That die Uebereinstimmung zwischen der Volta'schen Spannungsreihe und der Oxydationsreihe der Metalle so auffallend, dass man sofort auf die Vermuthung kommen muss, es habe die erzeugte Spannung ihren Grund in der Oxydation der Metalle. Es hat diese Ansicht zuerst de la Rive vollständig entwickelt und durch zahlreiche Versuche gestützt; wie zahlreichen Angriffen sie dessen ungeachtet ausgesetzt war, und wie sie allmählich in Vergessenheit gerieth, ist bekannt.

1) Clausius, Abhandlung XII und Pogg. Ann. 90. p. 513. 1853.

De
in Luft
wie ma
trocker
chemis
chemis
spreche
bekann
seiner
Hypoth

H
über d
und e
Angrif
wärme
von an

D
war, s
an de
es Pf
ad ab
den F
in ind
auch
man
Rive
wiesen
selbst
die V
Guns
M
der Z

1)
p. 98.
2)
3)
4)

De la Rive¹⁾ macht die Annahme, dass ein Metall in Luft nicht von Seiten des condensirten Wasserdampfes, wie man ihm jetzt allgemein zuschreibt, sondern auch in trockener Luft von Seiten des Sauerstoffes direct einen chemischen Angriff erleidet; dass ferner bei einer jeden chemischen Action Electricität entwickelt werde, entsprechend der Intensität des chemischen Angriffes. Als bekannt darf ich wohl voraussetzen die Art und Weise seiner Ableitung des Volta'schen Phänomens aus dieser Hypothese.

Hätte man damals schon genaue quantitative Messungen über die electromotorischen Kräfte beim Contacte gehabt und ebenso ein Maass für die Intensität des chemischen Angriffes, wie wir es heutigen Tages in den Verbindungswärmen haben, so hätte sich die Richtigkeit dieser auch von anderen²⁾ vertretenen Ansicht ohne weiteres ergeben.

Da nun ein solcher directer Beweis nicht anzutreten war, so hielten die Gegner mit einer gewissen Erbitterung an der ältern Volta'schen Hypothese fest; namentlich war es Pfaff, der die chemische Theorie durch Experimente ad absurdum zu führen suchte. Er stellte³⁾ unter andern den Fundamentalversuch, statt in Luft auch im Vacuo und in indifferenten Gasen an, z. B. in Wasserstoff, fand aber auch da jedesmal dieselbe Electricitätsentwicklung, wo man gar keine hätte erwarten sollen. Doch hat de la Rive die Ursache hiervon in der Schwierigkeit nachgewiesen, eine Gasschicht von der Oberfläche eines Metalls selbst im Vacuo zu entfernen und zugleich gezeigt⁴⁾, dass die Versuche, vollkommen rein ausgeführt, in der That zu Gunsten der chemischen Theorie sprechen.

Nichtsdestoweniger ist die chemische Theorie im Laufe der Zeit mehr und mehr von der Contacttheorie verdrängt

1) De la Rive, *Traité de l'électricité* II und Pogg. Ann. 15. p. 98. 1828; 38. 1836; 40. p. 515. 1837.

2) Vergl. z. B. E. Becquerel in *Compt. rend.* 22.

3) Pfaff, *Ann. de chim. et phys.* 10.

4) De la Rive, *Ann. de chim. et phys.* 39.

worden, da sich ein exacter Nachweis weder für die eine noch für die andere führen liess, und der oben citirte Satz Helmholtz' ursprünglich als eine wohlberechtigte Hypothese ausgesprochen und als solche nicht zu unterschätzen, wurde allmählich als der Ausdruck einer Thatsache betrachtet.

So standen die Dinge, als ich durch meine Versuche über die galvanische Polarisation mit aller Bestimmtheit zu der Ansicht gedrängt wurde, dass auch die sogenannte Contactelectricität chemischen Ursprunges sei. Man kann den Beweis für diese Ansicht auf verschiedenen Wegen antreten. Erstens dadurch, dass man zeigt, dass zwei heterogene Metalle keine Electricitätsentwicklung geben, sobald sie sich in einem chemisch indifferenten Raume befinden. Dieser Nachweis ist schon von de la Rive durch sehr sorgfältige Beobachtungen geliefert worden, und ich halte es für überflüssig, einen Versuch, für den de la Rive einsteht, zu widerholen. Zweitens kann man zeigen, dass die Potentialdifferenzen, die zwei beliebige Metalle in Luft anzeigen, in directem Zusammenhange stehen mit den Verbrennungswärmen der Metalle; und drittens lässt sich zeigen, dass zwei Stücke ein und desselben Metalles durch Contact Electricität liefern, sobald die beiden Stücke sich in chemisch verschieden einwirkenden Atmosphären befinden.

Die unter 2 und 3 angeführten Beweismethoden sind im Nachfolgenden durchgeführt, und ich will zunächst die Beobachtungen mittheilen, die darthun, dass die Spannung zwischen zwei Metallen in Luft in der That durch ihre Verbrennungswärmen gemessen wird.

Zunächst handelt es sich darum, in Bezug auf die Art der Abhängigkeit der Spannung von der Verbrennungswärme eine bestimmte Vorstellung zu gewinnen. Wenn auch der ganze Process der Electricitätserzeugung nach dem heutigen Stande der Dinge noch keineswegs durchsichtig ist, so dürfte doch die folgende Darstellung im wesentlichen der Wirklichkeit entsprechen.

Man weiss, dass im Hydroelemente ein jeder chemische

Vorga
werthe
eines
dass
erzeug
propo
sich
wisse
entha
müsse
trenn
nicht
imme
weiter
die d
Elect
Wärm
der
leich
erhal
diese
des
in I
Thei
ström
+ F
wird
Pote
geme
Wär
Verl
tiald
B
2.4
äquiv

Vorgang eine Potentialdifferenz erzeugt, die seinem Wärmewerthe proportional ist; dies auf den Fall der Oxydation eines Metalles in Luft übertragen, wird man sagen müssen, dass die Potentialdifferenz zwischen dem Metalle und dem erzeugten Oxyde der Verbrennungswärme des ersteren proportional sei. Es müsste also ein jedes Metall, das sich in isolirtem Zustande an der Luft oxydirt, eine gewisse Menge positiver und negativer Electricität geschieden enthalten; dass dieselben nach aussen unwirksam sein müssen, ergibt sich von selbst. Auch können die so getrennten Electricitäten eine gewisse Spannungsdifferenz nicht überschreiten, denn die beobachtete Spannung ist immer eine constante, gleichviel ob die Oxydation noch weiter fortschreitet oder nicht, es scheint demnach, dass die durch die fortfahrende Oxydation weiter entwickelten Electricitäten sich unter Freiwerden der entsprechenden Wärmemenge wieder neutralisiren.

Hat nun z. B. ein Stück Zink durch Oxydation an der Luft das Potential $+E$, die Oxydschicht oder vielleicht die anliegende Luftschicht aber das Potential $-E$ erhalten, sodass die Potentialdifferenz gleich $2E$ ist, so ist diese Grösse $2E$ gemessen durch die Verbrennungswärme des Zinkes. Verbinden wir nun das Zink mit irgend einem in Luft indifferenten Metalle, z. B. Platin, so wird ein Theil der Electricität des Zinkes jetzt auf das Platin überströmen, bis beide Metalle ein gemeinsames Potential, z. B. $+P$, angenommen haben. Die freie Spannung am Zink wird jetzt $= -E + P$, die an Platin $= +P$, somit die Potentialdifferenz zwischen Zink und Platin $= -E$, also gemessen durch die halbe Verbrennungswärme des Zinkes. Wäre demnach der Wärmewerth eines Daniell $= A^1)$, die Verbrennungswärme des Zinkes $= B$, so müsste die Potentialdifferenz zwischen Zink und Platin in Luft gleich sein $\frac{B}{2A}$. Wird das mit dem Zink verbundene Metall auch in

1) Die Wärmewerthe müssen selbstverständlich alle auf chemisch-äquivalente Mengen der Substanz bezogen werden.

Luft oxydirt, so bleibt die ganze Betrachtungsweise selbstverständlich dieselbe; immer ist die Potentialdifferenz zweier Metalle gemessen durch die halbe Differenz ihrer Verbrennungswärmen.

Um also die Richtigkeit der chemischen Theorie zu erweisen, hätte man nichts zu thun als die beobachteten Potentialdifferenzen mit den von J. Thomsen sehr genau bestimmten Verbrennungswärmen zu vergleichen.

Ein solcher Vergleich zeigt zunächst, dass zwischen Beobachtung und Rechnung im grossen und ganzen Uebereinstimmung herrscht, auch was den absoluten Werth der Potentialdifferenzen anlangt. Allein die Zahlen, die von den verschiedenen Autoren über die Spannungsdifferenzen angegeben werden, stimmen aus Gründen, die zu erörtern gleich Gelegenheit sein wird, untereinander nur mässig überein. Ich habe daher versucht, wenigstens für einige Metalle die Potentialdifferenzen mit möglichster Genauigkeit zu ermitteln. Hierzu bediente ich mich ausschliesslich der Methode von R. Kohlrausch. Die Thomson'sche Methode mit dem Ringelectrometer — dem Principe nach wohl die einfachste — konnte deshalb nicht verwendet werden, weil es sich bei den späteren Versuchen darum handelte, die beiden Metalle in verschiedenen Gasen zu haben.

Es wurde demnach aus dem zu untersuchenden Metalle und einer massiven Platinplatte ein Condensator gebildet, letztere von einer metallischen Unterlage durch Paraffinstücke isolirt. Die untersuchten Metalle waren Zn, Fe, Cu, Ag, sämmtlich gut geschliffene Platten von 55 mm Durchmesser wie die Platinplatte. Die isolirende Schicht des Condensators war Paraffin; durch dasselbe Material waren die metallenen Handhaben an den Platten befestigt. Es wurden nun die beiden Pole eines isolirten Normal-Daniell's abwechselnd in dem einen und dem andern Sinne mit den Platten des Condensators verbunden. Die dadurch erzeugten Electricitätsmengen sind proportional der Summe, resp. der Differenz der electromotorischen Kräfte

der Pl
somit
Zur C
sen un
Messu
trome
Zamb
selben
der ei
D
nung
ken,
nothw
reinig
tempe
schick
geprü
erneu
lich r
gema
Cond

malig
posit
wen
Vert
jede
A g
dens
die
Spa
tori
in
beol
gibt
end
Ein

der Platten und des Daniell, letzteres Verhältniss kann somit aus diesen zwei Beobachtungen ermittelt werden. Zur Controle wurde noch der Condensator direct geschlossen und die entwickelte Electricitätsmenge bestimmt. Die Messung dieser Mengen geschah an einem Quadrantelectrometer nach Branly, dessen Quadranten durch eine Zamboni'sche Säule geladen waren. Die Ausschläge desselben waren nach vorhergegangener Graduirung innerhalb der eingehaltenen Grenzen den Ladungen proportional.

Die ersten Versuche erstreckten sich auf die Spannung zwischen reinem Zink und Platin. Ich muss bemerken, dass es zur Erzielung constanter Resultate absolut nothwendig ist, die Platten vor jedem Versuche gut zu reinigen und zu trocknen, wie auch bei erhöhter Zimmertemperatur zu arbeiten. Desgleichen muss die Paraffinschicht des Condensators vor jedem Versuche sorgfältig geprüft und, im Falle sie electricisch wäre, durch Umschmelzen erneuert werden. Ein solcher Process kann aber natürlich nicht zwischen zwei zusammengehörigen Beobachtungen gemacht werden, da für solche die Verstärkungszahl des Condensators constant bleiben muss.

Im Folgenden bezeichne N den Nullpunkt der jedesmaligen Fernrohreinrichtung, a den beobachteten Ausschlag, positiv gezählt, wenn nach absteigenden Zahlen, negativ, wenn im entgegengesetzten Sinne gerichtet. Die erste Verticalcolumnne enthält die Nummern der Versuche. Eine jede Horizontalreihe bildet einen vollständigen Versuch. A gibt die Ablesung bei Gegeneinanderschaltung von Condensator und Daniell, B bei Gleichschaltung derselben, C die daraus berechneten Werthe von x und D , wo x die Spannung der untersuchten Metalle, und D die electromotorische Kraft eines Daniell bedeutet, beide ausgedrückt in Scalentheilen. D gibt die Ablesungen der Controlbeobachtung, E den daraus gefundenen Werth für x , F gibt das Mittel der Werthe von x aus C und E , und endlich G den Werth von x bezogen auf ein Daniell als Einheit.

I. Versuche mit Zink und Platin.

	A	B	C	D	E	F	G
1.	$N=749$ $a=757$	$N=749$ $a=605$	$x=68$ $D=76$	$N=749$ $a=681$	$x=68$	$x=68$	$x=0,90$
2.	$N=852$ $a=858,5$	$N=850$ $a=754$	$x=44,7$ $D=51,3$	$N=850$ $a=806,5$	$x=43,5$	$x=44,1$	$x=0,88$
3.	$N=804$ $a=811$	$N=806$ $a=696$	$x=51,5$ $D=58,5$	$N=808$ $a=756$	$x=52$	$x=51,7$	$x=0,88$
4.	$N=857$ $a=864$	$N=857$ $a=766$	$x=42$ $D=49$	$N=857$ $a=814$	$x=43$	$x=42,5$	$x=0,86$
5.	$N=668$ $a=675$	$N=668$ $a=556$	$x=52,5$ $D=59,5$	$N=668$ $a=615$	$x=53$	$x=52,7$	$x=0,88$
6.	$N=674$ $a=680$	$N=674$ $a=552$	$x=58$ $D=64$	$N=676$ $a=618$	$x=58$	$x=58$	$x=0,91$
7.	$N=714,5$ $a=724,5$	$N=715$ $a=655$	$x=75$ $D=85$	$N=714$ $a=639,5$	$x=74,5$	$x=74,7$	$x=0,88$
8.	$N=858$ $a=865$	$N=858$ $a=762$	$x=44,5$ $D=51,5$	$N=855$ $a=810$	$x=45$	$x=44,7$	$x=0,87$
9.	$N=848$ $a=855$	$N=848$ $a=747$	$x=47$ $D=54$	$N=847,5$ $a=801$	$x=46,5$	$x=46,7$	$x=0,86$
10.	$N=720$ $a=730$	$N=720$ $a=560$	$x=75$ $D=85$	$N=718$ $a=644$	$x=74$	$x=74,5$	$x=0,88$
11.	—	$N=808$ $a=694$	— $D=60$	$N=806$ $a=752$	$x=54$	—	$x=0,90$
12.	—	$N=808$ $a=695$	— $D=60$	$N=808$ $a=755$	$x=53$	—	$x=0,88$
13.	$N=855$ $a=871,5$	$N=855$ $a=757$	$x=45,7$ $D=52,3$	$N=853,5$ $a=808$	$x=45,5$	$x=45,6$	$x=0,87$
Mittel							$x=0,881$

Bei den Versuchen 11 und 12 wurde je eine Controlbeobachtung unterlassen. Die Versuche 10—13 beziehen sich eigentlich auf Zink und Gold, denn es wurde bei ihnen die Platinplatte durch eine galvanoplastisch sehr solid vergoldete Messingplatte ersetzt; man sieht, dass Gold und Platin sich vollkommen gleich verhalten. Ich muss jedoch gleich hier bemerken, dass diese Gleichheit hier nicht lange währt; schon nach 2—3 Tagen liefert die Goldplatte beträchtlich kleinere Werthe als das Platin, und es dauert nicht lange, so wirkt eine solche vergoldete

Messing
aber n
allmäh
befindl

E
an gef
eine s
eines
weil g
solche
macht

D

stellt

eine r

That

schein

anges

gerin

näml

dring

Dafu

Verh

mit d

finde

Zn]

niss

ich

finde

oder

wir

Zink

tes

Messingplatte nahezu wie eine unvergoldete. Das kann aber nur dem Umstande zuzuschreiben sein, dass die Luft allmählich die Goldschicht durchdringt und das darunter befindliche Messing oxydirt.

Eine gleiche Beobachtung machte schon de la Rive an gefirnissten Platten, so lange die Firnissschicht nicht eine sehr beträchtliche Dicke hatte. Dieses Verhalten eines feinen Metallüberzuges ist deshalb von Interesse, weil gerade die verlässlichsten älteren Beobachtungen mit solchen vergoldeten und verplatinirten Messingplatten gemacht wurden, z. B. die von R. Kohlrausch.

Dieser Verfasser hat speciell Versuche darüber angestellt¹⁾, ob eine platinirte Messingplatte ebenso wirke, wie eine massive Platinplatte, und gefunden, dass dem in der That so sei; allein dieser Versuch wurde aller Wahrscheinlichkeit nach bald nach Herstellung der Platinirung angestellt, und ich glaube nicht zu irren, wenn ich den geringen Werth für $\text{Zn}|\text{Pt}$, den Kohlrausch erhielt, nämlich 0,6 Daniell statt 0,88 einer allmählichen Durchdringung des Platinüberzuges durch die Luft zuschreibe. Dafür spricht auch der Umstand, dass Kohlrausch das Verhältniss von $\frac{\text{Zn}|\text{Cu}}{\text{Zn}|\text{Pt}}$ sehr variabel, und im Vergleich mit den nachfolgend mitgetheilten Beobachtungen zu gross findet, nämlich $= \frac{100}{111,2}$ bis $\frac{100}{106}$; wenn eben der Werth $\text{Zn}|\text{Pt}$ zu klein beobachtet wird, so fällt dieses Verhältniss natürlich zu gross aus.

Von anderen Beobachtern als Kohlrausch konnte ich keine Angaben über die absolute Grösse von $\text{Zn}|\text{Pt}$ finden.

Um nun ein Bild von der Richtigkeit dieses Werthes oder vielleicht der chemischen Theorie zu bekommen, haben wir nur den halben Werth der Oxydationswärme des Zinkes durch den Wärmewerth des Daniell'schen Elementes zu dividiren. Es ist nach J. Thomsen die Oxyda-

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. 82. p. 407. 1851.

tionswärme des Zinkes = 42700 Cal per Aequivalent, und es ist der Wärmewerth des Daniell ebenfalls unter Zugrundelegung der Thomsen'schen Zahlen = 24300 Cal.; daraus berechnet sich der Werth von $\text{Zn}|\text{Pt}$ = 0,879 Daniells.

Diese Zahl stimmt mit der beobachteten besser überein, als man es bei so schwierigen Versuchen erwarten konnte.

II. Versuche mit Kupfer und Platin.

Beobachtungsmethode und Bezeichnungsweise ganz wie früher.

	A	B	C	D	E	F	G
1.	$N=679$ $a=729$	$N=679$ $a=565$	$x=32$ $D=82$	$N=680$ $a=649$	$x=31$	$x=31,5$	$x=0,38$
2.	$N=681$ $a=735$	$N=681$ $a=565$	$x=31$ $D=85$	$N=680$ $a=649$	$x=31$	$x=31$	$x=0,35$
3.	$N=701$ $a=750$	$N=701$ $a=592$	$x=30$ $D=79$	$N=703$ $a=672$	$x=31$	$x=30,5$	$x=0,39$
4.	$N=709$ $a=770$	$N=709$ $a=575$	$x=36,5$ $D=97,5$	$N=709$ $a=672,5$	$x=36,5$	$x=36,5$	$x=0,37$
5.	$N=709$ $a=768$	$N=709$ $a=577$	$x=36,5$ $D=95,5$	$N=709,5$ $a=674$	$x=35,5$	$x=36$	$x=0,38$
6.	$N=707$ $a=769$	$N=707$ $a=577$	$x=34$ $D=96$	$N=707$ $a=673$	$x=34$	$x=34$	$x=0,35$
7.	$N=708$ $a=770$	$N=708$ $a=578$	$x=34$ $D=96$	$N=708$ $a=674$	$x=34$	$x=34$	$x=0,35$

Mittel $x=0,367$

Diese Versuche stimmen untereinander weniger gut als die mit Zink, ich habe überhaupt gefunden, dass unter allen Metallen das Zink weitaus die constantesten Resultate liefert.

Die Oxydationswärme des Kupfers ist nach Thomsen = 18600 Cal., und daraus berechnet sich wie oben der Werth von $\text{Cu}|\text{Pt}$ zu 0,383 Daniells, was mit der Beobachtung genügend übereinstimmt.

Dass bei den verschiedenen Versuchen die absoluten Werthe für x und D untereinander nicht ganz gleich sind, hat seinen Grund darin, dass die Paraffinschicht des Con-

densator
ganz un
Flamme

Beobacht
ist beson

1.	N
2.	N
3.	N
4.	N
5.	N
6.	N
7.	N
8.	N

D
34100
= 0,7
mener

E
tung
wärm
dass
des R
nur d
den r
Chlor

densators fast zwischen je zwei Versuchsreihen entweder ganz umgeschmolzen oder doch mit einer Bunsen'schen Flamme überfahren wurde.

III. Versuche mit Eisen und Platin.

Beobachtungsmethode und Bezeichnung wie in I und II. Beim Eisen ist besondere Vorsicht zu gebrauchen und müssen die Platten vor jedem einzelnen Versuche unbedingt neu geputzt werden.

	A	B	C	D	E	F	G
1.	$N=600$ $a=812$	$N=800$ $a=720$	$x=34$ $D=46$	$N=800$ $a=766$	$x=34$	$x=34$	$x=0,75$
2.	$N=822$ $a=834$	$N=820$ $a=741$	$x=33,5$ $D=45,5$	$N=820$ $a=787$	$x=33$	$x=33,2$	$x=0,73$
3.	$N=795$ $a=810$	$N=790$ $a=718$	$x=31$ $D=46$	$N=790$ $a=759$	$x=31$	$x=31$	$x=0,68$
4.	$N=830$ $a=844$	$N=830$ $a=746$	$x=35$ $D=49$	$N=830$ $a=795$	$x=35$	$x=35$	$x=0,71$
5.	$N=758$ $a=772$	$N=758$ $a=680$	$x=32$ $D=46$	$N=760$ $a=729$	$x=31$	$x=31,5$	$x=0,68$
6.	$N=712$ $a=727$	$N=712$ $a=627$	$x=35$ $D=50$	$N=715$ $a=680$	$x=35$	$x=35$	$x=0,70$
7.	$N=681$ $a=699$	$N=682$ $a=586$	$x=39$ $D=57$	$N=680$ $a=641$	$x=39$	$x=39$	$x=0,68$
8.	$N=698$ $a=713$	$N=699$ $a=613$	$x=35,5$ $D=50,6$	$N=700$ $a=665$	$x=35$	$x=35,2$	$x=0,70$

Mittel $x=0,704$

Da die Verbrennungswärme des Eisens gleich ist 34100 Cal., so gibt die Berechnung für Fe|Pt den Werth = 0,701 Daniells, was mit der Beobachtung in vollkommenem Einklange steht.

Es wurde schliesslich noch das Silber der Beobachtung unterzogen, doch ist infolge der geringen Oxydationswärme desselben seine Spannung mit Platin so gering, dass schon der kleinste Beobachtungsfehler den Werth des Resultates bedeutend modificirt. Ich habe auch Silber nur deshalb beobachtet, um einen directen Vergleich mit den nachfolgenden Versuchen, betreffend Silber, in einer Chloratmosphäre anstellen zu können. Für den Werth

Ag|Pt in Luft habe ich nur eine einzige Messung gemacht, die eben dieses Vergleiches halber hier stehen mag. Die verwendete Platte war eine massive Silberplatte, denn galvanoplastische Silberüberzüge besitzen eine Durchlässigkeit für Luft in noch höherem Maasse als Goldüberzüge.

Sei die Bezeichnung wieder wie früher, so wurde erhalten:

A	B	C	D	E	F	G
$N=800$ $\alpha=855$	$N=800$ $\alpha=735$	$x=5$ $D=60$	$N=800$ $\alpha=795$	$x=5$	$x=5$	$x=0,083$

Da nach Thomsen die Verbrennungswärme des Silbers = 3000 Cal. ist, so berechnete sich der Werth Ag|Pt zu 0,062 Daniells, was mit der Beobachtung in Anbetracht der Kleinheit des Werthes genügend stimmt.

Ich habe nun noch den Versuch angestellt, die beiden Metalle des Condensators mit verschiedenen Gasen zu umgeben, und zwar habe ich zu diesem Zwecke beide Condensatorplatten aus demselben Metalle, nämlich Silber, gewählt, auf die eine Luft, auf die andere aber Chlorgas einwirken lassen. Zu diesem Versuche musste dem Apparate folgende Einrichtung gegeben werden. Eine cylindrische kurze Glasröhre von passender Weite wurde an dem einen Ende mit der einen Silberplatte luftdicht verschlossen, doch so, dass die Platte das Glas nirgends berührt, was leicht durch Aufkitten mittelst Paraffin erreicht werden kann. Das untere Ende der vertical gestellten Röhre war durch einen Stöpsel luftdicht geschlossen, durch den zwei Glasröhrchen zum Ein- und Ausleiten des Gases in das Innere führten und ausserdem noch ein allseitig durch Paraffin isolirter Platindraht, der sich mit seinem innern Ende federnd an die Silberplatte anlegte. Letzteres hatte nur den Zweck, die metallische Schliessung des Condensators zu gestatten. Darauf wurde die Silberplatte auch auf ihrer äussern Fläche mit Paraffin überzogen, welches letzteres die isolirende Schicht des Condensators bildete.

Eine zw
erste ko
ganz wie

Wu
zeigte si
aber da
das sich
entwick
eine bet
zeitig so

Die
bindung
das Chl
man de
den Spr
sich da
der an
diesbez

IV

1.	N a
2.	N a
3.	N a

M

jetzt d
Richtu
Umsta
gegriff
gegriff
N

stellt.
nomm

Eine zweite Silberplatte von gleichen Dimensionen wie die erste konnte auf diesen Condensator aufgesetzt werden, ganz wie bei den früheren Versuchen.

Wurde nun der Condensator in sich geschlossen, so zeigte sich natürlich nicht die geringste Ladung; sobald aber das Innere der Glasröhre mit trockenem Chlorgas, das sich aus doppelt chromsaurem Kali und Salzsäure entwickelte, gefüllt wurde, zeigte der Condensator sofort eine beträchtliche und ganz constante Spannung an. Gleichzeitig schwärzte sich die Innenseite der einen Silberplatte.

Die Spannung besteht aber nur so lange als die Verbindung des Chlors mit Silber vor sich geht; vertreibt man das Chlor aus dem Gefässe durch trockene Luft und lässt man dem Silber Zeit, die zurückbleibenden und festhaften Spuren von Chlor vollständig zu verzehren, so zeigt sich dann keine Spannung mehr zwischen der reinen und der angegriffenen Platte. Im Folgenden theile ich die diesbezüglichen Versuche mit.

IV. Silber in Luft gegen Silber in Chlor.

Die Bezeichnung ist wieder dieselbe wie früher.

	A	B	C	D	E	F	G
1.	$N=800$ $a=789$	$N=800$ $a=840$	$x=14,5$ $D=25,5$	$N=800$ $a=815$	$x=15$	$x=14,7$	$x=0,57$
2.	$N=803$ $a=792$	$N=802$ $a=842$	$x=14,5$ $D=25,5$	$N=802$ $a=816$	$x=14$	$x=14,2$	$x=0,56$
3.	$N=690$ $a=676$	$N=690$ $a=734$	$x=15$ $D=29$	$N=690$ $a=704$	$x=14$	$x=14,5$	$x=0,50$

Man ersieht aus den Zahlen unter A, B und D, dass jetzt die Ausschläge sämmtlich in der entgegengesetzten Richtung erfolgten, wie bei den früheren Versuchen, dem Umstande entsprechend, dass jetzt nicht die stärker angegriffene Platte wie früher, sondern die schwächer angegriffene mit dem Electrometer verbunden wurde.

Noch wurde ein Versuch auf folgende Weise angestellt. Die Verschlussplatte der Glasröhre wurde abgenommen, vollkommen gereinigt, neu polirt und wieder auf-

gesetzt; die beiden Platten gaben wieder keine Spur einer Potentialdifferenz. Nun wurde die Verschlussplatte mit Luft in Berührung gelassen, dagegen die abhebbare Silberplatte auf kurze Dauer in einen Chlorstrom gehalten und sofort untersucht. Es ergaben sich die folgenden Werthe:

$N=658$	$N=658$	$x=30$	$N=658$	$x=30$	$x=30$	$x=0,54$
$a=683$	$a=573$	$D=55$	$a=628$			

Die Ausschläge sind hier wieder gleich gerichtet mit jenen am $Zn|Pt$ -Condensator, da jetzt wieder die stärker angegriffene Platte mit dem Electrometer verbunden wurde. Das Mittel aus den vorstehenden Versuchen wäre somit gleich 0,542.

Es ist nach Thomsen die Oxydationswärme des Silbers = 3000 Cal. und die Verbindungswärme von Chlor und Silber = 92400 Cal. Somit ergibt die Berechnung für die Potentialdifferenz zwischen Silber in Luft und Silber in Chlor den Werth 0,543 Daniell. Diese ausserordentliche Uebereinstimmung ist bei der geringen Anzahl von Beobachtungen wohl nur einem Zufalle zuzuschreiben. Es wurde schliesslich noch die abhebbare Silberplatte bis zur vollständigen Schwärzung der Einwirkung des Chlors ausgesetzt und abermals beobachtet. Es ergab sich der Werth 0,54 wie früher; allein dieser Werth nahm, wenn die Platte sich weiter in Luft befand, sehr rasch ab, und unmittelbar aufeinander folgende Versuche ergaben schon die Werthe 0,46, 0,42, 0,38, 0,36, und nach zwölfstündigem Stehen war überhaupt keine Potentialdifferenz mehr bemerkbar, obwohl die eine Platte vollkommen blank, die andere aber durch Chlor vollkommen geschwärzt war.

Ich glaube, dass die Resultate der vorstehenden Versuche ein sehr beredtes Zeugniß zu Gunsten der chemischen Theorie ablegen; nicht nur, dass die qualitativen Verhältnisse ohne Ausnahme dieser Hypothese entsprechen, so stimmen auch die quantitativen Bestimmungen so gut mit der Berechnung, dass die Richtigkeit der zu Grunde gelegten Vorstellung kaum mehr einem Zweifel unterworfen

werden
positive
als ob
hätte,
überhau
erzielt
in dem
von Se
Unmög
teres i
festen,
damit
selbe s

In
mit Si
ken: V
würde,
tiven V
doch n
einen

E
bald n
rührun
hat n
mit v
der l
kann
stellbe

V
binde
tactth
misch
gleich
etwa
bekor
nach
Meta

Ann

werden kann. Die einzige Substanz, mit der ich zu keinem positiven Resultate gelangen konnte, war das Blei. Nicht als ob dasselbe in Verbindung mit Platin Werthe ergeben hätte, die mit der Berechnung nicht stimmten; es konnten überhaupt keine zwei übereinstimmenden Beobachtungen erzielt werden. Der Grund davon liegt offenbar erstens in dem sehr raschen Angriffe, dem eine blanke Bleifläche von Seiten der Luft ausgesetzt ist, und zweitens in der Unmöglichkeit, derselben eine gute Politur zu geben. Letzteres ist aber unbedingt nothwendig, sobald man mit einer festen, isolirenden Zwischenschicht im Condensator arbeitet, damit der Abstand der Platten bei jeder Messung derselbe sei.

In Bezug auf den Werth der letzteren Beobachtungen mit Silber in Chlor möchte ich noch das Folgende bemerken: Wenn man auch für alle Substanzen nachweisen würde, dass ihre Spannungen den Differenzen der respectiven Verbindungswärmen proportional sind, so läge darin doch noch kein directer Beweis gegen die Contacttheorie; einen solchen liefern aber die Beobachtungen am Silber.

Es verliert offenbar die Contacttheorie ihre Basis, sobald man nachweist, dass zwei heterogene Metalle zur Berührung gebracht, doch keine Spannung annehmen. Dies hat nun de la Rive schon gezeigt durch seinen Versuch mit verschiedenen Metallen im Vacuo, einem Versuche, der leider der Vergessenheit anheim gefallen ist. Man kann dasselbe Resultat aber auch in einer leichter darstellbaren und augenfälligeren Weise erzielen.

Wenn man zwei blanke Kupferplatten in Luft verbindet, so geben dieselben keine Spannung; nach der Contacttheorie, weil es gleiche Substanzen sind, nach der chemischen, weil die Einflüsse von Seiten der Luft beiderseits gleich sind. Hebt man nun diesen Einfluss einseitig auf, etwa durch Oxydation der einen Platte in der Flamme, so bekommt man bekanntlich eine sehr starke Spannung; nach der chemischen Theorie, weil sich jetzt nur das eine Metall in der Luft weiter oxydirt, das andere aber nicht;

nach der Contacttheorie, weil jetzt zwei verschiedene Substanzen miteinander zur Berührung gebracht werden, nämlich Kupfer und Kupferoxyd. Welche von beiden Erklärungsweisen die richtige ist, das entscheidet eben der obige Versuch mit Silber in Chlor. In dem Falle, dass eine Silberplatte sich in Luft, die andere in Chlor befindet, ergibt sich eine bestimmte Spannung, so lange die Einwirkung des Chlors dauert; sowie aber beide Platten wieder mit Luft umgeben sind, verschwindet die Potentialdifferenz vollständig, da jetzt die beiderseitigen Einflüsse wieder gleich sind. Es geht der Versuch gerade mit Silber und Chlor deshalb gut, weil das Silber eine etwa haften bleibende Chlorschicht in kürzester Zeit consumirt.

Nach der chemischen Theorie ist nun dieser Versuch vollständig klar, nicht so nach der Contacttheorie. Letzterer gemäss müsste die Potentialdifferenz auch noch weiter bestehen bleiben, da die eine Platte aus Silber, die andere aber aus Chlorsilber besteht, oder doch damit überzogen ist. Ich sehe in der That keinen Weg, diesen Versuch mit der Contacttheorie in Einklang zu bringen.

Während ich bereits mit der experimentellen Durchführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt war, erschienen noch zwei denselben Gegenstand betreffende Publicationen von Brown¹⁾, die ich hier nicht unerwähnt lassen kann. Brown wurde durch das Studium der Volta'schen Säule gleichfalls auf die Idee geführt, dass die sogenannte Contactelectricität ihren Ursprung in der chemischen Wirkung habe, die die umgebenden Gase auf die Metalle ausüben.

Zur Verificirung dieser Idee machte er die beiden Halbringe eines Thomson'schen Ringelectrometers aus verschiedenen Metallen und umgab dieselben einmal mit Luft, ein anderes mal mit verschieden anderen, passend

1) Phil. Mag. (5.) 6. Aug. 1878 und 7. Februar 1879.

gewäh
eines
gege
hält.
gegen
Nade
des S
Einle
und
Dabe
des C
wiede
das I
posit
nicht
bleib
versch
sulta
wenig
die I
quan
stell

über
liege
auch
sche
gewi
Theo
zu s
hete
an
nic
der
rüh
höri
wer

gewählten Gasen; es zeigte sich, dass z. B. das Kupfer eines Kupfernickelringes, das in Luft immer negativ ist, gegen Nickel diese Eigenschaft nicht in allen Gasen behält. So wird es z. B. in einer Chlorwasserstoffatmosphäre gegen Nickel positiv. Die stets gleichnamig electriche Nadel des Instrumentes, die in Luft nach der einen Seite des Schlitzes, über den sie schwebt, auswich, geht beim Einleiten von Chlorwasserstoff über die Ruhelage zurück und nimmt eine dauernd entgegengesetzte Stellung ein. Dabei ist noch zu bemerken, dass bei einer Unterbrechung des Chlorwasserstoffstromes der Ausschlag der Nadel sich wieder verringert. Nach Brown soll auch im Wasser das Kupfer gegen Nickel negativ, in Salzsäure dagegen positiv sein. Leider war Brown mit seinem Apparate nicht im Stande, quantitative Messungen anzustellen; doch bleibt es immer bemerkenswerth, wenn man von zwei ganz verschiedenen Seiten und ganz unabhängig zum selben Resultate geführt wird. Wenn demnach Brown in der ersten, wenigstens qualitativen Ausführung der Idee unbedingt die Priorität gebührt, so glaube ich doch erst durch die quantitativen Nachweise die Sache in das rechte Licht gestellt zu haben.

Fasst man nun die Resultate aller Untersuchungen über Contactelectricität, die bis zum heutigen Tage vorliegen, ins Auge, so wird man, wie mir scheint, keinen auch nur halbwegs stichhaltigen Grund gegen die chemische Theorie beibringen können; wohl aber liegen sehr gewichtige Gründe für dieselbe und gegen die Volta'sche Theorie vor. Ich glaube, man ist vollständig berechtigt, zu sagen, eine Electricitätserregung durch den Contact heterogener Metalle, und eine electriche Scheidungskraft an der Grenzfläche zweier heterogener Metalle gibt es nicht. An Stelle des Volta'schen Erregungsgesetzes muss der Satz treten: „Die electriche Differenz zweier sich berührender Metalle wird gemessen durch die — mit gehörigem Vorzeichen genommene — Summe der Wärmerwerthe der beiderseitigen chemischen Prozesse.“ Dieser

Satz gilt ebenso für jedes galvanische Element, wie für die galvanische Polarisirung und den Volta'schen Fundamentalversuch.

Dass das Volta'sche Spannungsgesetz dadurch nicht beeinträchtigt wird, dass es im Gegentheil eine unmittelbare Consequenz aus der chemischen Theorie ist, bedarf wohl keiner Erläuterung.

Es ist klar, dass eine derartige Umgestaltung der Ansicht von der Electricitätserregung nicht ohne Consequenzen bleiben kann in Bezug auf die Theorie einer grossen Reihe von Erscheinungen, von denen ich hier nur eine hervorheben will. Es ist dies die Thermoelectricität. Es ist eine schon von le Roux¹⁾ ausgesprochene und jetzt vielfach vertretene Ansicht, dass die thermoelectrische Erregung ihren Grund in einer durch die Temperaturänderung hervorgerufenen Aenderung der Volta'schen Contactkraft habe. Diese Ansicht ist in neuerer Zeit unter andern vertreten worden von Edlund²⁾, der die Volta'sche Spannung zweier Metalle bekanntlich aus ihrem thermoelectrischen Verhalten zu bestimmen versuchte; ferner in ganz entschiedener Weise von Avenarius³⁾ und ebenso von Gaugain.⁴⁾ Diese Ansicht ist jedoch nach allem Voranstehenden höchst unwahrscheinlich, wenn nicht unhaltbar. Man müsste vor allem die an und für sich durch nichts gerechtfertigte Voraussetzung machen, dass sich die Verbrennungswärme der Metalle schon bei den geringsten Temperaturänderungen erheblich ändern, und zweitens, dass die Differenz dieser Aenderungen bei den verschiedenen Metallen recht erheblich variiren.

Ferner aber müsste die thermoelectrische Kraft zweier Metalle sehr bedeutend wechseln je nach den Medien, welche die Metalle umgeben, eine Erscheinung, die, wenn sie existirte, schwerlich bisher der Beobachtung entgangen

1) le Roux, *Compt. rend.* 63.

2) Edlund, *Pogg. Ann.* 143. p. 404. 1871.

3) Avenarius, *Pogg. Ann.* 119. p. 406. 1863; 122. p. 193. 1864.

4) Gaugain, *Ann. d. chim. et de phys.* (6) 6. p. 193. 1864.

wäre.
dass
Volta's
schon
die A
nicht
moele
sich e
B
mente
Anna
man v
Verän
die S
Theor
und a
sentin
I
dieser
behal

IV.

der
bis
Stoff
und
Rich
als

wäre. Es scheint mir deshalb bei weitem wahrscheinlicher, dass die thermoelectrische Kraft mit der sogenannten Volta'schen gar nichts gemein hat. Es ist übrigens auch schon von Kohlrausch¹⁾ darauf hingewiesen worden, dass die Annahme eines solchen Zusammenhanges durchaus nicht nothwendig sei, dass man von dem Wesen der Thermoelectricität auch von einem andern Gesichtspunkte aus sich eine ganz bestimmte Vorstellung zu bilden vermag.

Bedenkt man, dass die Theorie des galvanischen Elementes, so wie sie heute gegeben wird, vollständig auf der Annahme der Volta'schen Contactkraft beruht, so wird man wohl gerade in dieser Richtung die durchgreifendste Veränderung erwarten dürfen; und so weit ich bis jetzt die Sache zu übersehen vermag, dürfte sich dadurch die Theorie des Elementes in bedeutend einfacherer Gestalt und auf natürlicheren Grundlagen fussend, als bisher präsentieren.

Die Resultate einer eingehenderen Untersuchung über diesen Gegenstand sollen einer folgenden Publication vorbehalten bleiben.

IV. *Ueber Diffusion von Salzen in wässeriger Lösung; von J. H. Long.*

Obwohl über die Diffusion von Salzlösungen während der letzten 30 Jahre vieles veröffentlicht wurde, ist doch bis jetzt über den Einfluss der chemischen Natur des Stoffes auf den Gang der Diffusion wenig bekannt.

Die zahlreichen Versuche von Graham, Beilstein und Marignac erlauben keinen sichern Schluss in dieser Richtung, und die bekannten Fick'schen Versuche sowohl, als die von Voit, Hoppe-Seyler, Johannisjanz,

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. 156. p. 601. 1875.

Weber und Stefan beschäftigen sich nicht mit der chemischen, sondern mit der physikalischen Seite des Problems. Die Wichtigkeit dieser Frage vom chemischen Standpunkte aus liess eine neue Untersuchung wünschenswerth erscheinen, und ich habe deshalb vor etwa anderthalb Jahren, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Lothar Meyer, eine solche unternommen und theils im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen, theils im physikalischen Institute der Universität Breslau bei Hrn. Prof. O. E. Meyer ausgeführt, deren Resultate ich nachstehend mittheile.¹⁾

Die Methoden von Graham, Beilstein und Margnac sind mit mehreren Fehlerquellen behaftet. So ist es bei deren Anwendung unmöglich, dem Gange der Diffusion zu folgen, d. h. die in jeder Stunde oder während jedes Tages diffundirende Salzmenge bestimmen zu können; auch ist Anfang und Dauer des Beharrungszustandes nicht zu ermitteln. Ferner sind die mittelst dieser Methoden gewonnenen Resultate nur Mittelwerthe für die Dauer der Versuche, da während der ersten Tage die Geschwindigkeit der Diffusion eine weit grössere sein kann als gegen Ende. Die diffundirenden Molekeln treten nämlich in eine stetig concentrirter werdende Flüssigkeit über, und diese Aenderung der Concentration bedingt natürlich eine Aenderung des Widerstandes, die für die verschiedenen Salze eine sehr verschiedene sein kann.

Es schien also wünschenswerth, eine von diesen und anderen Fehlerquellen freie Methode anzuwenden. Eine solche wurde mir von Hrn. Prof. Lothar Meyer vorgeschlagen, deren Vorzüge darin bestehen, dass eine Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit zu jeder Zeit möglich ist, und dass die Diffusion in eine Flüssigkeit von gleichbleibender Concentration stattfindet. Wie dieses erreicht

1) Eine Besprechung der Literatur dieses Gegenstandes findet sich in meiner Dissertation „On the diffusion of liquids“. Tübingen, bei Laupp, 1879.

wurde
Taf. I
Appar
schnitt
die ge
1½ m
Röhre
Weise
tion s
Appar
gibt e
von v
das E
ab m
riotte
ren u
aus.
und
häng
Umst
scher
keiten
tende
samm
Lösun
bald
sich
da f
befu
trop
thei
eine
fuh
erse
Der
salz
stel

wurde, ist aus den beigegeführten Abbildungen ersichtlich. Taf. II Fig. 13 stellt den Haupttheil des angewendeten Apparates in natürlicher Grösse in vertikalem Durchschnitt dar. *mnop* ist ein Becherglas, in welchem sich die gebogene Röhre *arstb* befindet, deren Durchmesser $1\frac{1}{2}$ mm beträgt. Bei *ef* ist eine andere, unten offene Röhre *efgh* von 15 mm Durchmesser im Lichten in der Weise angeschmolzen, dass zwischen beiden Communication stattfindet. Taf. II Fig. 14 zeigt diesen Theil des Apparates in horizontalem Durchschnitt; Taf. II Fig. 15 gibt eine perspectivische Ansicht der ganzen Anordnung von vier Apparaten. Zu Anfang des Versuches werden das Becherglas und die Röhre *arstb* bis zu der Linie *ab* mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt. Aus Mariotte'schen Flaschen tropft destillirtes Wasser in die Röhren *w*, durchfließt *arst* und tritt endlich bei *b* wieder aus. In *i* ist die Trennungsfläche zwischen dem Wasser und der darunter stehenden Lösung ungefähr bei *ef*, doch hängt dies von anderen, nachher genauer zu erörternden Umständen ab. Es findet nunmehr Diffusion statt zwischen den unter- und oberhalb *ef* sich befindenden Flüssigkeiten, während das die diffundirten Salztheilchen enthaltende Wasser in einem unter *b* stehenden Gefässe aufgesammelt wird. Die Concentration der in *i* befindlichen Lösung nimmt rasch ab, und andere Salztheilchen treten bald von unten her bei *gh* nach *i* hinein. Bei *gh* kann sich natürlich die Concentration nur sehr langsam ändern, da fast die ganze Salzlösung sich oberhalb im Becherglase befindet. Selbstverständlich werden die ersten bei *b* austropfenden Portionen des Wassers fast so reich an Salztheilchen sein wie die ursprüngliche Lösung, und es ist eine gewisse Zeit erforderlich, bis diese mechanische Ueberführung von Salz molekeln durch eine wirkliche Diffusion ersetzt wird. Meine ersten Versuche betrafen diesen Punkt. Der Apparat wurde um $8\frac{1}{2}$ Uhr vormittags mit Kochsalzlösung gefüllt und unter die Mariotte'sche Flasche gestellt. Erst um 9 Uhr wurden die ersten Wasserproben

bei *b* genommen und die Quantität des mitgeführten Salzes mittelst $\frac{n}{40}$ AgNO₃-Lösung¹⁾ bestimmt.

Im Folgenden gebe ich die Resultate der während des ersten Tages gemachten Bestimmungen. Die Geschwindigkeit des fließenden Wassers betrug 40 cm pro Stunde. Der Einfachheit halber werden die Resultate hier und im Folgenden in cm der bei der Titirung verbrauchten Silberlösung ausgedrückt.

Zeit	cm $\frac{n}{40}$ AgNO ₃ gebraucht	Zeit	cm $\frac{n}{40}$ AgNO ₃ gebraucht
9—10 Vorm.	80,0	3—4 Nachm.	5,9
10—11 "	22,0	4—5 "	5,7
11—12 "	11,0	5 N.—9 Vorm.	4,0 pro Stde. im Durchschnitt
12—1 Nachm.	8,1	9—10 "	2,2
1—2 "	6,4	4—5 Nachm.	2,0
2—3 "	6,1		

Letztere Geschwindigkeit blieb mehrere Tage lang constant. Man sieht, dass, obwohl der Verlauf der Diffusion anfangs durch den Ueberschuss an mechanisch mitgeführten Salztheilchen ganz verdeckt wird, dieser Ueberschuss doch sehr rasch abnimmt, sodass nach etwa 30 Stunden die Geschwindigkeit der Diffusion eine constante geworden ist. Die zur Erreichung dieses constanten Zustandes erforderliche Zeit war nicht immer dieselbe; sie variierte vielmehr zwischen 24 und 48 Stunden. Eine zweite Versuchsreihe, wie die vorige ausgeführt, ergab folgende Resultate:

Zeit	cm $\frac{n}{40}$ AgNO ₃ gebraucht	Zeit	cm $\frac{n}{40}$ AgNO ₃ gebraucht
9—10 Vorm.	64,0	2—3 Nachm.	6,0
10—11 "	17,0	3—4 "	5,6
11—12 "	9,6	4 N.—9 Vorm.	3,4 pro Stde.
12—1 Nachm.	7,6	9—11 "	1,9 " "
1—2 "	6,4	11 V.—4 Nachm.	1,9 " "

Der Beharrungszustand wurde hier nach 24 Stunden erreicht. Die Ergebnisse vieler anderer Versuche waren

¹⁾ $\frac{1}{40}$ Aequivalent Silber in Grammen im Liter enthaltend.

ähnlich, in keinem Falle aber wurde die Diffusion in weniger als 24 Stunden constant. Wie schon bemerkt, war die Geschwindigkeit des Wasserzuflusses 40 cm pro Stunde; da diese möglicherweise von Einfluss sein konnte, wurden hierüber specielle Versuche angestellt. Das Becherglas wurde mit normaler BaCl_2 -Lösung gefüllt und nach dem Eintreten des Beharrungszustandes die Geschwindigkeit, wie unten angegeben, geändert. Durch Verstellen der zweimal rechtwinkelig gebogenen Ausflussröhre der Flasche liess sich diese Aenderung der Quantität des zufließenden Wassers sehr leicht und rasch ausführen.

cm H_2O pro Stde.	cm $\frac{n}{40}$ AgNO_3 gebr. pro Stde.	cm H_2O pro Stde.	cm $\frac{n}{40}$ AgNO_3 gebr. pro Stde.
42	1,17	53	1,18
45	1,17	60	1,15
47	1,22	88	1,05

Die Aenderung der Geschwindigkeit schien hiernach innerhalb ziemlich weiter Grenzen keinen störenden Einfluss auszuüben. Um die Frage vollständig zu erledigen, habe ich mehrere Versuche in ähnlicher Weise ausgeführt, deren Ergebnisse folgende waren (n bedeutet „normal“, d. h. 1 Aeq. in Grammen im Liter):

n KCl		2 n NaCl	
Dauer des Versuches 24 Stdn.		Dauer des Versuches 48 Stdn.	
cm H_2O pro Stde.	cm $\frac{n}{40}$ AgNO_3 pro Stde.	cm H_2O pro Stde.	cm $\frac{n}{40}$ AgNO_3 pro Stde.
62	1,69	28	2,74
58	1,60	30	2,80
57	1,54	38	2,73
47	1,69	64	2,62
37	1,69	65	2,73
30	1,62	66	2,71
		70	2,64
NaCl (nahezu 2 n)		2 n NaCl	
Dauer des Versuches 26 Stdn.		Dauer des Versuches 5 Stdn.	
50	2,45	80	1,84
49	2,41	88	1,70
48	2,38	100	1,20
45	2,47		
44	2,50		

Aus den ersten zwei dieser Tabellen ist ersichtlich, dass bei Zuflussgeschwindigkeiten des Wassers, welche zwischen 30 und 70 ccm pro Stunde liegen, dieselben keinen merklichen Einfluss auf die Diffusion haben. In den Versuchen der dritten Tabelle betrug die Geschwindigkeit anfangs 50 ccm pro Stunde, und als sie plötzlich auf 80 ccm. gesteigert wurde, ergab die Titrirung bedeutend geringere Werthe, wie dies aus der vierten Tabelle ersichtlich ist. Auf die Ursache dieser Unregelmässigkeiten komme ich später zu sprechen.

Aus den verschiedenen Tabellen geht klar hervor, dass die Dauer des Beharrungszustandes mindestens 30 Stunden beträgt. Zu sehen, ob diese nicht in einzelnen Fällen noch länger sein dürfte, war der Zweck der nächsten Versuche. Zwei einander ähnliche Röhren wurden gefüllt, die eine mit normaler und die andere mit zweifach normaler NaCl-Lösung. Nach dem Eintritte des constanten Zustandes ergaben die vorgenommenen Bestimmungen bei einer Geschwindigkeit des Wassers von 40 ccm folgende Zahlen.

Dauer des Versuches	ccm $\frac{n}{40}$ AgNO ₃ gebraucht für		stündlich	
	n-Lösung	2n-Lösung	n-Lösung	2n-Lösung
4 Nm. — 8 Vm. = 16 Stn.	12,8	26,0	0,80	1,63
8 Vm. — 12 Mitt. = 4 "	3,7	7,5	0,93	1,88
12 Mitt. — 6 Nm. = 6 "	6,1	11,2	1,02	1,87
6 Nm. — 12 Mitt. = 18 "	17,7	34,6	0,98	1,92
12 Mitt. — 4 Nm. = 4 "	3,5	7,8	0,88	1,95
4 Nm. — 8 Vm. = 16 "	15,8	31,2	0,98	1,95
8 Vm. — 12 Mitt. = 4 "	3,8	7,8	0,95	1,95
12 Mitt. — 6 Nm. = 6 "	5,9	11,6	0,98	1,93
6 Nm. — 8 Vm. = 14 "	14,3	26,0	1,02	1,86
8 Vm. — 4 Nm. = 8 "	8,2	16,4	1,03	2,05
4 Nm. — 12 Mitt. = 20 "	20,5	40,5	1,03	2,03
12 Mitt. — 6 Nm. = 6 "	6,5	11,8	1,08	1,97
6 Nm. — 10 Vm. = 16 "	16,0	30,0	1,00	1,87
Total = 138 Stn.	134,8 ccm	262,4 ccm	0,98 ccm	1,90 ccm

Da die während des fünften und sechsten Tages gewonnenen Resultate keineswegs kleiner sind, als die des

ersten, dürfte wohl nachgewiesen sein, dass die Periode der constanten Diffusion eine ziemlich lange ist.

Obige Tabelle gibt auch Auskunft über den Einfluss der Lösungsconcentration. Wie angegeben, war eine der Lösungen gerade zweimal so stark, als die andere, und die Bestimmungen ergeben, dass von der erstern fast zweimal so viel diffundirt ist als von der letztern. Bekanntlich ist Aehnliches schon von Graham¹⁾ und später von Weber²⁾ beobachtet worden.

Andere Versuche mit drei KCl-Lösungen, in derselben Röhre ausgeführt, ergaben folgende Zahlen:

<i>n</i> -Lösung		2 <i>n</i> -Lösung		3 <i>n</i> -Lösung	
Zeit	$\frac{n}{40} \text{ AgNO}_3$ cem pro Stde.	Zeit	$\frac{n}{40} \text{ AgNO}_3$ cem pro Stde.	Zeit	$\frac{n}{40} \text{ AgNO}_3$ cem pro Stde.
12—3 Nm.	1,80	5—8 Vm.	3,60	6—12 Vm.	5,83
3—5 „	1,75	8—10 „	3,65	12—5 Nm.	5,70
5—8 Vm.	1,66	10—6 Nm.	3,51	5—9 Vm.	5,60
8—6 Nm.	1,93	6—9 Vm.	3,53		
6—9 Vm.	1,73	9—1 Nm.	3,62		
9—2 Nm.	1,90	1—3 „	3,55		

Die Ergebnisse der ersten zwei der obigen Versuche stimmen mit den der entsprechenden NaCl-Lösungen überein. In beiden Fällen diffundirte von der 2*n*-Lösung etwas weniger als zweimal so viel, als von der *n*-Lösung. Die Zahlen der letzten Reihe sind aber etwas unregelmässig und bedürfen einer Erklärung, die sich ergeben wird, wenn wir einige Fehlerquellen der Methode genauer besprechen. Bei den vorläufigen Versuchen gebrauchte ich meist möglichst starke Lösungen und bemerkte bald, dass in solchen Fällen die Quantität des diffundirten Salzes viel grösser war, als ich erwartete. Fünf NaCl-Lösungen, z. B. *n*, 2*n*, 3*n*, 4*n* und 5*n* ergaben in gleichen Zeiten Quantitäten,

1) Graham, Phil. Trans. 1, 1850; auch Lieb. Ann. 77. p. 56 u. 129. 1851.

2) Weber, Vierteljahrsschrift der Züricher naturf. Gesellschaft. Nov. 1878.

welche zueinander in den Verhältnissen 1:2,1:3,8:6,4:8 standen. Aehnliches wurde bei Anwendung von starken CaCl_2 und SrCl_2 -Lösungen gefunden, was die Angabe Beilsteins¹⁾, es nehme die Diffusionsgeschwindigkeit von Salzlösungen mit wachsender Concentration rascher zu, als der Gehalt der Lösung an Salz, zu bestätigen schien.

Zu dieser Zeit ungefähr stellte ich, in der Hoffnung eine genügende Erklärung für diese unerwarteten Resultate zu finden, einen neuen Versuch an, dessen Ergebnisse für das Verständniss der ganzen Methode wichtig geworden sind. Dem Wasser in der Flasche wurde ein wenig Indigolösung zugesetzt, um mittelst der Blaufärbung die Grenzfläche zwischen Wasser und Salzlösung beobachten zu können.

Es zeigte sich bald, dass diese gar nicht so tief in *i* lag, als erwartet wurde. Statt bis *ef* oder noch niedriger zu sinken, blieb die blaue Schicht bei *cd* stehen mit scharf begränkter und vollkommen spiegelnder unterer Fläche. Dies blieb während des Tages so und war selbst nach Fortführung des Versuchs durch mehrere Tage kaum geändert. Nur eine Erklärung war hier möglich: es musste nämlich bei concentrirteren Lösungen die Gleichgewichtslage zwischen denselben und dem Wasser in der Weise geändert sein, dass die Trennungsfläche beider Flüssigkeiten sich hoch in *i* befand. In diesem Falle musste nicht nur die Diffusion erheblich beschleunigt werden, sondern wahrscheinlich auch eine mechanische Ueberführung von Salztheilchen stattfinden.

Zunächst wurde eine bedeutend schwächere Lösung (conc. 1,07) untersucht und zwar mit ganz anderem Erfolg. Anfangs liess sich, wie vorher, eine scharfbegrenzte Fläche unterscheiden, die aber weiter unten, etwa bei *ef*, auftrat; auch am zweiten Tage war sie noch bemerklich, aber nicht mehr spiegelnd, und am dritten Tage war sie vollständig verschwunden, infolge der fortschreitenden Diffusion. Der

1) Beilstein, Lieb. Ann. 99. p. 165. 1856.

Versu
holt, v
Werth
gering
tenden
KCl-
traten
M
der
Die o
zu 70
dass
Salzm
scheine
schwi
Fläch
der 8
bis 8
tionä
Lösun
bare
zeigt
eintr
lich
mehr
capil
imme
läng
von
war,
klein
weni
fälti
nam
eine
und
Ein

Versuch wurde mehrmals mit demselben Erfolge wiederholt, woraus sich schliessen liess, dass, um zu brauchbaren Werthen zu gelangen, es nothwendig sei, Lösungen von geringer, jedenfalls das spec. Gew. 1,10 nicht überschreitender Concentration anzuwenden. Die früher untersuchte KCl-Lösung war erheblich schwerer, und infolge dessen traten die beobachteten Unregelmässigkeiten auf.

Mit Hülfe des blaugefärbten Wassers liess sich auch der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit beobachten. Die oben erwähnten Versuche zeigten, dass dieselbe bis zu 70ccm pro Stunde keinen störenden Einfluss ausübt, dass aber bei grösseren Geschwindigkeiten die diffundirte Salzmenge sehr rasch abnimmt. Die Ursache dieser Erscheinung war leicht zu ermitteln. Bei mittlerer Geschwindigkeit des fliessenden Wassers war die spiegelnde Fläche im Anfange des Versuchs, wie erwähnt, etwa an der Stelle *ef*. Stieg die Strömungsgeschwindigkeit aber bis 80ccm, so blieb diese Fläche nicht mehr bei *ef* stationär, sondern bewegte sich nach unten, bis endlich die Lösung aus *i* vollständig hinausgetrieben wurde, und sichtbare blaue Ströme ausserhalb *i* in die Höhe stiegen. Dies zeigte deutlich genug, dass das Wasser jetzt in *w* schneller eintropfte, als es bei *b* abfliessen konnte, und sich natürlich auf der Oberfläche ansammeln musste, bis der vermehrte Druck endlich gross genug geworden war, um den capillaren Widerstand bei *b* zu überwinden. Es dauerte immer eine gewisse Zeit, bis dies der Fall war und noch länger, bis das nunmehr in *i* enthaltene Wasser vollständig von Salztheilchen durchdrungen war. Bevor dies erreicht war, musste die bei *b* ausgetretene Salzmenge immer zu klein gefunden werden. Aehnliches wurde beobachtet, wenn die Röhre *arstb* vor dem Gebrauch nicht sorgfältigst gereinigt wurde. Die kleinsten fremden Körper, namentlich fettige, in der Röhre bei *b* schienen schon einen ziemlich bedeutenden Widerstand zu verursachen und hatten auf das Ergebniss des Versuchs denselben Einfluss, wie eine Vermehrung der Wasserzufuhr.

Dieselbe Erscheinung wäre selbstverständlich durch Verkleinerung der Oeffnung bei b hervorgerufen worden.

Es ist mithin gezeigt worden, dass die Höhe ge , welche die Lösung in i beim Anfange des Versuchs einnimmt, und von welcher die Quantität des diffundirten Salzes abhängig ist, nicht nur von der Concentration der Salzlösung, sondern auch von der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers und dem Widerstand bei b abhängig ist. Nur wenn diese Variablen zwischen ziemlich engen Grenzen gehalten werden, ist es möglich, mittelst dieser Methode brauchbare Resultate zu erhalten. Vorausgesetzt, dass diese Factoren im richtigen Verhältniss bleiben, ist es keineswegs schwierig, constante und vergleichbare Werthe zu erhalten, selbst in dem Falle, dass verschiedene Röhren benutzt werden, wie dies unten ausführlicher gezeigt werden wird.

Selbstverständlich ist horizontale und vor Erschütterung geschützte Aufstellung des Apparates unerlässliche Bedingung zur Erreichung brauchbarer Resultate.

Ueber den Einfluss der Temperatur sind noch einige Bemerkungen anzuknüpfen; dieselbe war während der Ausführung der oben beschriebenen Versuche ziemlich constant 14° — 16° C. Ich habe einige specielle Versuche zur Ermittlung ihres Einflusses angestellt, dieselben sind aber in nicht gerade befriedigender Weise ausgefallen, und zwar, weil es fast unmöglich war, höhere und niedrigere Temperaturen lange genug constant zu erhalten. Ich bediente mich bei dieser Untersuchung einer normalen NaCl-Lösung, während der ganze Apparat erst in einer durch Eis gekühlten Kiste aufgestellt wurde, nachher aber derselbe Raum durch eine darin brennende Bunsen'sche Lampe erwärmt wurde. Die hierbei gewonnenen Zahlen sind einschliesslich der mit der gleichen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen, folgende:

Gebräucht pro Stunde bei 10° C. 0,87 cem $\frac{n}{40}$ AgNO ₃						
"	"	"	"	15 ^o C.	1,10	" " "
"	"	"	"	25 ^o C.	1,35	" " "

Es diffundirte also bei 25° C. etwa anderthalb mal soviel Salz als bei 10° C.

Diese Werthe können nur als annähernd angesehen werden.

Die Vergleichung der Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Salze, der eigentliche Gegenstand meiner Untersuchung, erforderte zahlreiche einzelne Versuche, die, um die Resultate vergleichbar zu machen, unter genau übereinstimmenden Bedingungen angestellt werden mussten. Sämmtliche Salze aus derselben Röhre diffundiren zu lassen, hätte zu viel Zeit in Anspruch genommen, weshalb keine andere Wahl blieb, als mehrere Röhren gleichzeitig anzuwenden, wozu ich mich auch entschloss. Zwölf Röhren und Bechergläser, in der Fig. 13 Taf. II dargestellten Form und Grösse, die einander möglichst glichen, wurden durch Ausführung von Diffusionen gleicher Lösungen controlirt und nach mehreren Versuchen sechs ausgewählt, die sehr regelmässige Zahlenwerthe im Verhältniss 17:18:17:17:17:17 ergeben hatten. Selbstverständlich waren diese Werthe, wie in obigen Beispielen, kleinen Schwankungen unterworfen, die Durchschnittswerthe waren jedoch constant. Bei der Röhre Nr. 2 war der Theil *i* etwas kürzer als bei den anderen, was stärkere Diffusion zur Folge hatte.

Die genauen Dimensionen der Röhren waren folgende: der innere Durchmesser von *arst* = 1,5 mm, der Durchmesser der Oeffnung *b* = 1 mm, der Durchmesser von *i* = 14,5 mm, die Distanz *ge* = 11 mm, und die Distanz *gk* = 15 mm. Die Bechergläser enthielten, bis zum Niveau *ab* gefüllt, 240 ccm. Sämmtliche unten beschriebenen Experimente wurden mit diesen sechs Röhren ausgeführt, und von den früher besprochenen Versuchen die mit dem blaugefärbten Wasser. Die anderen waren mit etwas kleineren Röhren angestellt worden.

Die sechs Röhren wurden nebeneinander aufgestellt und immer zwei Salzlösungen gleichzeitig untersucht, indem

je drei Röhren die gleiche Lösung enthielten. In einigen Fällen wurde die aus jedem Apparate diffundirte Salzmenge für sich allein bestimmt. In anderen dagegen, z. B. bei den Sulfaten und Nitraten, wurden die Ergebnisse von drei Röhren zusammen ermittelt. In allen Fällen aber sind die unten angeführten Zahlen Durchschnittswerthe auf je eine Röhre berechnet. Die Zuflussgeschwindigkeit des Wassers betrug in allen Fällen 40 ccm pro Stunde, und die Zimmertemperatur 14–16° C.

Erst am zweiten oder dritten Tage nach dem Füllen des Apparates wurden die Bestimmungen vorgenommen. Von der Reinheit der untersuchten Salze hatte ich mich vorher durch genaue Analysen überzeugt.

Zuerst untersuchte ich die Chloride, deren quantitative Bestimmung ich mittelst $\frac{n}{40}$ AgNO₃ (und K₂CrO₄ als Indicator) ausführte. Folgende sind die Versuchsergebnisse:

Diffusion von 2n NaCl			Diffusion von 2n NH ₄ Cl		
Zeit	$\frac{n}{40}$ AgNO ₃	ccm pro Stde.	Zeit	$\frac{n}{40}$ AgNO ₃	ccm pro Stde.
8–9 Vm.	2,1	2,10	4–8 Vm.	32,5	2,03
9–11 „	4,0	2,00	8–9 „	2,4	2,40
11–2 Nm.	5,7	1,90	9–10 „	2,3	2,30
2–4 „	3,7	1,85	10–11 „	2,4	2,40
4–8 Vm.	28,8	1,80	11–2 Nm.	7,2	2,40
8–9 „	2,0	2,00	2–4 „	4,9	2,45
9–2 Nm.	10,1	2,02	4–8 Vm.	38,4	2,40
2–4 „	4,2	2,10	8–1 Nm.	10,5	2,23
4–8 Vm.	33,6	2,10	45 Stdn.	100,6	2,23
8–9 „	2,1	2,10			
9–1 Nm.	8,4	2,10			
53 Stdn.	104,7	1,97			

Bei einem zweiten Versuche mit NH₄Cl-Lösung wurden 44,5 ccm in 19 Stunden gebraucht, was 2,34 ccm pro Stunde entspricht. Das Mittel aus beiden Werthen ist gleich 2,28 ccm pro Stunde und dies auf n-Lösung reducirt entspricht:

0,0369 g NH₄Cl in 24 Stunden.

Die NaCl-Lösung erforderte, auf n-Lösung berechnet, sehr nahe 1 cem pro Stunde, mithin diffundirten:

0,0351 g NaCl in 24 Stunden.

Diffusion von nKCl			Diffusion von 2nLiCl		
Zeit	$\frac{n}{40}$ AgNO ₃	cem pro Stde.	Zeit	$\frac{n}{40}$ AgNO ₃	cem pro Stde.
8—9 Vm.	1,40	1,40	3—4 Nm.	2,1	2,10
9—11	2,90	1,45	4—8 Vm.	28,8	1,80
11—2 Nm.	4,35	1,45	8—11	5,1	1,70
2—4	2,64	1,32	11—2 Nm.	5,7	1,90
4—8 Vm.	20,85	1,30	2—4	3,8	1,90
8—10	2,70	1,35	4—8 Vm.	38,4	1,90
26 Stdn.	34,84	1,34	41 Stdn.	75,9	1,85

entsprechend: 0,0599 g KCl in 24 Stunden
und, auf n-Lösung berechnet:

0,0237 g LiCl in 24 Stunden.

Ein zweiter Versuch ergab:

0,0230 g LiCl in 24 Stunden.

Das LiCl war nicht ganz frei von NaCl, obwohl es mehrmals mit Alkohol behandelt worden war. Die Verunreinigung war aber so gering, dass das Salz für meine Zwecke hinreichend rein erschien.

Diffusion von nCaCl ₂			Diffusion von nMgCl ₂		
Zeit	$\frac{n}{40}$ AgNO ₃	cem pro Stde.	Zeit	$\frac{n}{40}$ AgNO ₃	cem pro Stde.
9—12 Vm.	3,9	1,30	11—1 Nm.	2,8	1,40
12—3 Nm.	3,9	1,30	1—3	3,3	1,65
3—5	2,7	1,35	3—5	2,9	1,45
5—9 Vm.	24,0	1,50	5—9 Vm.	20,8	1,30
9—10	1,3	1,30	9—5 Nm.	8,8	1,10
25 Stdn.	35,8	1,43	30 Stdn.	38,6	1,29

Die in der ersten Tabelle angegebenen Zahlen entsprechen: 0,0476 g CaCl₂ in 24 Stunden.

Bei einer zweiten Versuchsreihe mit MgCl₂ wurden 21,6 cem in 16 Stunden gebraucht. Das Mittel aus beiden Bestimmungen ergibt: 0,0373 g MgCl₂ in 24 Stunden.

Diffusion von $\frac{n}{2}$ BaCl ₂			Diffusion von $\frac{n}{2}$ SrCl ₂		
Zeit	ccm	ccm	Zeit	ccm	ccm
	$\frac{n}{40}$ AgNO ₃	pro Stde.		$\frac{n}{40}$ AgNO ₃	pro Stde.
4—8 Vm.	11,40	0,71	10—11 Vm.	0,8	0,80
8—9	0,65	0,65	11—1 Nm.	1,7	0,85
9—11	1,50	0,75	1—2	1,0	1,00
11—2 Nm.	2,40	0,80	2—4	1,5	0,75
2—4	1,60	0,80	4—8 Vm.	11,7	0,73
4—8 Vm.	12,90	0,81	8—10	1,5	0,75
8—10	1,60	0,80	10—12	1,4	0,70
10—12	1,30	0,65	12—7	4,6	0,67
44 Stdn.	33,30	0,76	33 Stdn.	24,2	0,73

Auf Normal-Lösungen berechnet entspricht dies:

0,0936 g BaCl₂ in 24 Stunden
und 0,0686 g SrCl₂ in 24 Stunden.

Diffusion von NiCl₂ und CoCl₂.

Bei den Versuchen mit normalen Lösungen dieser Salze brauchte CoCl₂ 1,02 ccm $\frac{n}{40}$ AgNO₃ pro Stunde, entsprechend: 0,0397 g CoCl₂ in 24 Stunden
und NiCl₂ 1,01 ccm $\frac{n}{40}$ AgNO₃ pro Stunde, entsprechend:
0,0394 g NiCl₂ in 24 Stunden.

Diffusion von Bromiden und Jodiden. Diese Salze wurden in derselben Weise wie die Chloride der Diffusion unterworfen und bestimmt.

Diffusion von nK Br			Diffusion von nNH ₄ Br		
Zeit	ccm	ccm	Zeit	ccm	ccm
	$\frac{n}{40}$ AgNO ₃	pro Stde.		$\frac{n}{40}$ AgNO ₃	pro Stde.
3—5 Nm.	2,74	1,37	8—12 Vm.	4,1	1,02
5—8 Vm.	19,70	1,31	12—4 Nm.	4,0	1,00
8—1 Nm.	6,55	1,31	4—8 Vm.	15,6	0,97
1—5	5,22	1,30	8—12	4,5	1,12
5—8 Vm.	18,75	1,25	12—4 Nm.	4,7	1,17
8—12	6,40	1,60	4—9 Vm.	18,5	1,09
12—4 Nm.	6,04	1,51	9—1 Nm.	4,5	1,12
4—8 Vm.	21,64	1,35	53 Stdn.	55,9	1,05
8—12	6,05	1,51			
69 Stdn.	93,09	1,35			

Diese Werthe entsprechen:

0,0965 g KBr in 24 Stunden

und 0,0617 g NH_4Br in 24 Stunden.

Versuche mit normalen KJ-, NaJ-, NaBr- und KCy-Lösungen ergaben folgende Resultate:

nKJ geb. 1,37 ccm $\frac{n}{40}$ AgNO_3 pro Stde. = 0,1364 g KJ in 24 Stdn.

nNaJ „ 1,12 „ „ „ „ „ = 0,1008 g NaJ in 24 Stdn.

nNaBr „ 0,85 „ „ „ „ „ = 0,0525 g NaBr in 24 Stdn.

nKCy „ 0,64 „ „ „ „ „ = 0,0499 g KCy in 24 Stdn.

Letztere Zahl darf nur als annähernd richtig betrachtet werden, da Lösungen von KCy bekanntlich ziemlich rascher Zersetzung unterworfen sind, und dies nicht ohne Einfluss auf den Gang der Diffusion sein dürfte.

Diffusion von Nitraten. Die Diffusion dieser Salze wurde genau wie bei den besprochenen ausgeführt und die diffundirte Menge des Salzes nach der Marx'schen Methode mittelst Indigolösung bestimmt.

Diffusion von $\frac{n}{4}$ BaN_2O_6		Diffusion von $\frac{n}{4}$ SrN_2O_6	
Zeit	diffund. Gew.	Zeit	diffund. Gew.
8—12 Vm.	0,0068 g	6—10 Vm.	0,0204 g
12— 6 Nm.	0,0110 „	10— 6 Nm.	0,0090 „
6—12 Vm.	0,0315 „	6—12 Vm.	0,0211 „
12— 6 Nm.	0,0107 „	12— 6 Nm.	0,0076 „
6—12 Vm.	0,0330 „	6—12 Vm.	0,0229 „
52 Stdn.	0,0930 „	66 Stdn.	0,0810 „

Diese Zahlen entsprechen $\left(\frac{n}{4}\right.$ Lösungen):

0,0429 g BaN_2O_6 in 24 Stunden

und 0,0294 g SrN_2O_6 in 24 Stunden.

Diffusion von nKNO ₃		Diffusion von nNH ₄ NO ₃	
Zeit	diffund. Gew.	Zeit	diffund. Gew.
9—12	0,0077 g	4— 8 Vm.	0,0360 g
12— 3	0,0071 „	8— 2	0,0144 „
3— 8 Vm.	0,0450 „	2— 5	0,0065 „
8— 4	0,0199 „	5— 9 Vm.	0,0358 „
4—10 Vm.	0,0494 „	9— 4	0,0161 „
10— 3	0,0124 „	48 Stdn.	0,1088 „
54 Stdn.	0,1415 „		

Hieraus berechnen sich 0,0026 g KNO_3 pro Stunde. Bei einem zweiten Versuch war die pro Stunde diffundirte Menge 0,0025 g. Das Mittel aus beiden ist:

0,0614 g KNO_3 in 24 Stunden.

Ferner ergibt sich aus der letzten Tabelle:

0,0544 g NH_4NO_3 in 24 Stunden.

Die Versuche mit normalem NaNO_3 und LiNO_3 ergaben:

0,0446 g NaNO_3 in 24 Stunden
und 0,0353 g LiNO_3 in 24 Stunden.

Das LiNO_3 war von mir aus Mg-freiem Li_2CO_3 bereitet worden und erwies sich bei der Prüfung als sehr rein.

Diffusion von Sulfaten. Ich habe sechs Salze der Schwefelsäure der Untersuchung unterworfen und die diffundirten Mengen der Sulfate gewichtsanalytisch bestimmt. Das während 24 Stunden aus drei Röhren gewonnene Wasser wurde in Platinschalen eingedampft, das gelöste Sulfat mit BaCl_2 ausgefällt und das erhaltene Baryumsulfat in bekannter Weise gewogen. Nachstehend folgen die Ergebnisse dieser Versuche, auf eine Diffusionsröhre berechnet:

Diffusion von $\frac{n}{2} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		Diffusion von $\frac{n}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$	
Am 1. Tage diffundirte	0,0491 g	Am 1. Tage diffundirte	0,0502 g
" 2. " "	0,0492 "	" 2. " "	0,0481 "
" 3. " "	0,0463 "	" 3. " "	0,0452 "
Mittel = 0,0482 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in 24 St.		Mittel = 0,0478 g Na_2SO_4 in 24 St.	
Diffusion von $\frac{n}{2} \text{ZnSO}_4$		Diffusion von $\frac{n}{2} \text{CuSO}_4$	
Am 1. Tage diffundirte	0,0298 g	Am 1. Tage diffundirte	0,0271 g
" 2. " "	0,0266 "	" 2. " "	0,0234 "
" 3. " "	0,0243 "	" 3. " "	0,0250 "
Mittel = 0,0269 g ZnSO_4 in 24 St.		Mittel = 0,0252 g CuSO_4 in 24 St.	

Diffusion von $\frac{n}{2}$ MgSO ₄		Diffusion von $\frac{n}{2}$ MnSO ₄	
Am 1. Tage diffundirte	0,0243 g	Am 1. Tage diffundirte	0,0230 g
" 2. " "	0,0209 "	" 2. " "	0,0231 "
" 3. " "	0,0184 "	" 3. " "	0,0213 "
" 4. " "	0,0183 "	" 4. " "	0,0231 "
Mittel = 0,0209 g MgSO ₄ in 24 St.		Mittel = 0,0226 g MnSO ₄ in 24 St.	

Der hier als 1., 2., 3. bezeichnete Tag ist in Wirklichkeit der 3., 4. und 5. seit Beginn des Versuchs, da mit den Bestimmungen erst nach zweitägiger Thätigkeit der Apparate begonnen wurde.

Bei Betrachtung der oben angegebenen Zahlen ergibt sich, dass in der Regel der Verlauf der Diffusion von Tag zu Tag ein ziemlich regelmässiger war. Bei den Sulfaten findet man die grössten Abweichungen, was möglicherweise seinen Grund darin hat, dass zwei Tage nicht genügen, um den constanten Zustand der Diffusion zu erreichen. Vielleicht ist auch dieses abweichende Verhalten den Sulfaten eigenthümlich. Es war nicht ohne Interesse, zu ermitteln, inwieweit meine Resultate mit denen anderer Forscher übereinstimmten.

Zum Vergleiche geeignet sind die von Graham gefundenen Werthe, und ich habe hierzu die Resultate seiner ersten Abhandlung über Salzdifffusion umgerechnet. Dies geschah in folgender Weise. Der Hals der von Graham angewandten Diffusionsgefässe hatte einen Durchmesser von 30,48 mm; die Höhe derselben betrug 12,7 mm. Der Hals dieser Diffusionsfläschchen, die er in ein weites Gefäss mit Wasser einsetzte, entspricht dem Theile *i* meines Apparates, dessen Durchmesser 14,5 mm beträgt, und dessen Höhe ohne merklichen Fehler als gleich mit der der Graham'schen Flaschenhalse angenommen werden kann. Ich habe nun, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, mit Hülfe der Fick'schen Formel einfach berechnet, wie viel Salz aus einer Graham'schen Flasche von 14,5 mm Halsdurchmesser diffundirt wäre, die Geschwindigkeit, wie er sie bei seinen Versuchen beobachtete, vorausgesetzt.

Graham hat Lösungen verschiedener Concentration untersucht, doch war es nicht schwierig, die den normalen Lösungen entsprechenden Werthe zu berechnen. In dieser Weise habe ich die Graham'schen Zahlen reducirt und die Resultate in der unten stehenden Tabelle den meinigen gegenüber gestellt. Eine besondere Correction für die Temperatur anzubringen, habe ich für unnöthig gehalten, da dieser Factor in beiden Fällen nahezu derselbe war.

Aus n -Lösungen diffundirten während 24 Stunden.

Formel	Aus meinen Röhren	Aus Graham'schen Flaschen	Formel	Aus meinen Röhren	Aus Graham'schen Flaschen
KCl	$\frac{g}{0,0599}$	$\frac{g}{0,0638}$	NaNO ₃	$\frac{g}{0,0446}$	$\frac{g}{0,0531}$
NaCl	0,0351	0,0373	LiNO ₃	0,0353	—
NH ₄ Cl	0,0369	0,0378	Ba N ₂ O ₆ · $\frac{n}{4}$	0,0429	0,0296
LiCl	0,0233	—	Sr N ₂ O ₆ · $\frac{n}{4}$	0,0249	0,0241
CaCl ₂	0,0476	0,0547	CuSO ₄ · $\frac{n}{2}$	0,0252	0,0235
SrCl ₂	0,0686	0,0766	ZnSO ₄ · $\frac{n}{2}$	0,0269	0,0194
BaCl ₂	0,0936	0,0974	MnSO ₄ · $\frac{n}{2}$	0,0226	—
MgCl ₂	0,0373	0,0444	MgSO ₄ · $\frac{n}{2}$	0,0209	0,0150
CoCl ₂	0,0397	—	Na ₂ SO ₄ · $\frac{n}{2}$	0,0478	0,0300
NiCl ₂	0,0394	—	(NH ₄) ₂ SO ₄ · $\frac{n}{2}$	0,0482	0,0369
KBr	0,0965	0,1037			
NaBr	0,0525	0,0645			
NH ₄ Br	0,0617	—			
KJ	0,1364	0,1416			
NaJ	0,1008	0,0959			
KCy	0,0499	—			
KNO ₃	0,0614	0,0715			
NH ₄ NO ₃	0,0544	0,0596			

Aus obigen Zahlen ist ersichtlich, dass die Uebereinstimmung unter den Chloriden, Bromiden, Jodiden und einigen Nitraten eine sehr befriedigende ist, und dass die bei so verschiedenen Methoden zu erwartenden Differenzen nicht zu gross sind. Bei zwei Nitraten und bei den fünf Sulfaten erreichen aber die Differenzen eine Höhe, die man wohl nicht mehr den Beobachtungsfehlern zuschreiben darf. Wahrscheinlich sind die Graham'schen Zahlen in

diesen Fällen zu klein, da bei den meisten dieser Salze die Versuchsdauer eine bedeutend längere war. Die gegebenen Zahlen drücken die Durchschnittswerthe für die ganze Versuchszeit aus; die Resultate meiner Versuche deuten darauf hin, dass die von Graham für diese Salze gewählte Periode eine zu lange war. Ich zweifle nicht, dass bei längerer Dauer meiner Versuche die Mittelwerthe meiner Zahlen eine ähnliche Abnahme gezeigt hätten. Es dürfte mithin als ein Vorzug der oben beschriebenen Methode zu betrachten sein, dass sie das Auftreten von Unregelmässigkeiten jederzeit erkennen lässt.

Es fragt sich nun, ob vielleicht die Diffusionserscheinungen zu anderen physikalischen Vorgängen in engerer Beziehung stehen. Aus den Tabellen direct lassen sich freilich Gesetzmässigkeiten nicht ersehen, und es bedarf einer einfachen Umrechnung, um dieselben deutlicher hervortreten zu lassen. Statt die Quantität der diffundirten Salze in Grammen auszudrücken, gibt man zweckmässiger die Anzahl der in einem Tage diffundirten Molekeln an. Die absolute Anzahl derselben zu ermitteln ist natürlich unmöglich, für unsern Zweck aber auch unnöthig. Relative Zahlen genügen vollkommen, und ich habe solche in einfacher Weise aus den Tabellen gewonnen, indem ich die oben gefundenen Werthe durch das Moleculargewicht des betreffenden Salzes dividirte, und, um Bruchtheile zu vermeiden, den Quotient mit einer grossen Zahl, etwa 1 000 000, multiplicirte. Die Resultate, die bei der Diffusion von $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ normalen Salzlösungen erhalten waren, wurden der Einfachheit wegen verdoppelt oder viervierfach. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist freilich dem Concentrationsgrade nicht genau proportional, doch dürfte zu den genannten Zwecken der kleine Fehler nicht in Betracht kommen.

KCl	803	CaCl ₂	429	KJ	823	SrN ₂ O ₆	552
NH ₄ Cl	689	MgCl ₂	392	NaJ	672	(NH ₄) ₂ SO ₄	724
NaCl	600	CoCl ₂	306	NH ₄ NO ₃	680	Na ₂ SO ₄	678
LiCl	541	NiCl ₂	304	KNO ₃	607	MgSO ₄	348
KCy	767	KBr	811	NaNO ₃	524	ZnSO ₄	332
BaCl ₂	450	NH ₄ Br	629	LiNO ₃	512	CuSO ₄	316
SrCl ₂	432	NaBr	509	Ba N ₂ O ₆	656	MnSO ₄	298

Diese Zusammenstellung der Versuchsergebnisse zeigt mehrere interessante Beziehungen; so z. B. dass die Chloride, Bromide und Jodide der Alkalimetalle eine Reihe bilden, in der NH₄ zwischen K und Na steht, sowie dass KCl, KBr, KJ und KCy beinahe die nämliche Diffusionsgeschwindigkeit besitzen. Aehnliches ist mit den entsprechenden NH₄- und Na-Salzen der Fall, sowie mit den Chloriden der zweiwerthigen Metalle Ba, Sr, Ca und Mg, den Nitraten und den Sulfaten. Zur grössern Uebersichtlichkeit habe ich diese Beziehungen unten zusammengestellt.

Auch beim Vergleichen der Resultate der Untersuchungen Kohlrausch's über das Leitungsvermögen der Flüssigkeiten¹⁾ mit den meinigen treten interessante Beziehungen zu Tage. Es scheint allgemeine Regel zu sein, dass diejenigen Salze, die am raschesten diffundiren, auch am besten in wässriger Lösung leiten.

Die Diffusionsgeschwindigkeiten scheinen ferner in Beziehung zu den Moleculargewichten, Molecularvolumen und Lösungswärmen zu stehen. Salze mit grossem Moleculargewichte und Molecularvolumen scheinen am leichtesten zu diffundiren, während unter den wasserfreien Salzen diejenigen, welche bei der Lösung die grösste Wärmemenge absorbiren, oder, was dasselbe ist, deren Molekeln infolge der geleisteten Arbeit schliesslich in den Zustand der feinsten Zertheilung gelangen, auch die grösste Diffusionsgeschwindigkeit besitzen.

Da alle diese Thatsachen, aller Wahrscheinlichkeit nach, in sehr naher Beziehung zueinander stehen, dürfte

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 1 u. 145. 1879.

es zweckmässig sein, sämmtliche Daten in eine Tabelle zusammenzustellen. Ich lasse dieselbe in möglichster Vollständigkeit hier folgen. Die Molecularvolumina sind aus den mittleren Werthen der in den Clarke'schen Tabellen¹⁾ enthaltenen specifischen Gewichten berechnet. Die Werthe für das electrische Leitungsvermögen sind aus den oben citirten Abhandlungen genommen und in derselben Bedeutung gebraucht, da sie sich ebenfalls auf normale Lösungen beziehen.

Die Zahlen in der letzten Spalte habe ich aus einer Zusammenstellung in Gmelin-Kraut's Handbuch I. p. 512—544, genommen. Sie stammen aus den bekannten Untersuchungen von Thomsen, Berthelot und Favre und Valson her und drücken die Wärmezunahme oder -abnahme aus, welche sich ergibt, wenn das Moleculargewicht eines Salzes, in Grammen ausgedrückt, in überschüssigem Wasser aufgelöst wird.

Die Betrachtung der Tabelle (p. 634) zeigt die Allgemeinheit der oben angedeuteten Analogien. Die Chloride der Alkalien z. B. stehen in derselben Reihenfolge in Bezug auf ihre Molecularvolumina, Diffusionsgeschwindigkeiten, Leitungsvermögen und Wärmeabsorption. Aehnlich ist dies der Fall bei den entsprechenden Bromiden und Jodiden; das Cyanid des Kali verhält sich in Bezug auf seine Diffusionsgeschwindigkeit und sein Leitungsvermögen fast genau wie das Chlorid, Bromid und Jodid desselben Metalls. Das Natriumbromid scheint eine im Verhältniss zu denen der anderen Verbindungen geringe Diffusionsgeschwindigkeit zu besitzen, wenn nicht etwa der von mir gefundene Werth zu klein sein sollte. In der zweiten Gruppe ist die Reihenfolge in Bezug auf Leitungsvermögen und Diffusion dieselbe. In Hinsicht auf Molecularvolumen und Wärmeabsorption bilden die Salze dagegen eine besondere Reihe. NH_4NO_3 leitet und diffundirt besser als KNO_3 ,

1) Clarke, Constants of Nature. Smithsonian Contributions to knowledge. Washington 1873.

Formel	Molecular-Gewicht	Molecular-Volumen	Diffundirt. Molekeln	Leitungsvermögen	Lösungswärme
KCl	74,6	38,4	803	97	- 4440
NH ₄ Cl	53,5	35,2	689	95	- 3880
NaCl	58,5	26,2	600	81	- 1180
LiCl	42,5	20,9	541	70	—
KBr	119,1	45,9	811	104	- 5080
NH ₄ Br	98,0	42,4	629	103	- 4380
NaBr	103,0	34,2	509	81	- 150
KJ	166,0	55,5	823	103	- 5110
NaJ	150,0	43,4	672	84	+ 1220
KCy	65,1	42,1	767	101	- 2860
NH ₄ NO ₃	80,0	47,2	680	93	- 6320
KNO ₃	101,1	48,6	607	92	- 8520
NaNO ₃	85,0	38,4	524	76	- 5060
LiNO ₃	69,0	28,9	512	—	—
				Für $\frac{1}{2}$ Mol.	
Ba N ₂ O ₆	261,0	81,6	656	69	- 4640
Sr N ₂ O ₆	211,5	76,1	552	—	- 2540
Ba Cl ₂	208,1	54,1	450	79	+ 2344
Sr Cl ₂	158,5	55,0	432	77	+ 10966
Ca Cl ₂	111,0	49,7	429	75	+ 18106
Mg Cl ₂	95,0	43,3	392	72	—
Co Cl ₂	129,8	44,3	306	—	—
Ni Cl ₂	129,8	50,7	304	—	—
N ₂ H ₃ SO ₄	132,0	75,8	724	76	- 1950
Na ₂ SO ₄	142,0	53,7	678	63	+ 708
Mg SO ₄	120,0	45,4	348	37	+ 20304
Zn SO ₄	161,2	46,2	332	34	+ 18548
Cu SO ₄	159,5	44,5	316	33	+ 16298
Mn SO ₄	151,1	48,8	298	—	+ 14170
					(Ba Cl ₂ . 2H ₂ O) - 4836
					(Sr Cl ₂ . 6H ₂ O) - 7172
					(Ca Cl ₂ . 6H ₂ O) - 3258
					(Mg SO ₄ . 7H ₂ O) - 3720
					(Zn SO ₄ . 7H ₂ O) - 4148
					(Cu SO ₄ . 5H ₂ O) - 2432
					(Mn SO ₄ . 5H ₂ O) + 460

hat aber ein kleineres Volumen und geringere Wärmeabsorption. Das Leitungsvermögen von SrN₂O₆ ist meines Wissens noch nicht bestimmt worden, in anderen Beziehungen aber steht es hinter dem BaN₂O₆. Bei den zweiwerthigen Chloriden ist die Reihenfolge wieder dieselbe, bezüglich deren Diffusion, Leitung und Wärme-

wirkun
regelm
zelnem
in der
siums
ziemli
monia
Wert
die a
Molec
ganz
auf I
wasse
Eine
zu er
und
über

HJ
besit
Verb
verha
gefühl
unter
tate,
Aufl
meng

die
keit

wirkung, dagegen sind die Molecularvolumina weniger regelmässig. In der Gruppe der Sulfate stehen die einzelnen Salze in Bezug auf Diffusion und Leitungsvermögen in derselben Reihenfolge; die Sulfate des Zinks, Magnesiums und Kupfers sind einander in beiden Beziehungen ziemlich ähnlich. Interessant ist, dass schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Natron etwa doppelt so grosse Werthe für Diffusion und Leitungsfähigkeit besitzen als die anderen angeführten Sulfate. Die Zahlenwerthe für Molecularvolumen und Lösungswärme sind in dieser Gruppe ganz unregelmässig, und in der That kommen in Hinsicht auf Diffusionsgeschwindigkeit und Wärmeabsorption die wasserfreien Salze in umgekehrte Reihenfolge zu stehen. Eine Uebereinstimmung in diesem Falle ist allerdings kaum zu erwarten, da diese Salze sich beim Auflösen mit grossen und sehr verschiedenen Wassermengen verbinden.

Bevor ich zu weiterer Besprechung dieser Analogien übergehe, will ich auf einige andere Thatsachen hinweisen.

Kohlrausch hat gezeigt, dass die Säuren HCl , HBr , HJ und HNO_3 fast genau das gleiche Leitungsvermögen besitzen. Es ist nun sehr interessant, zu wissen, wie diese Verbindungen sich hinsichtlich ihrer Diffusionsgeschwindigkeit verhalten. Ich habe keine Versuche mit denselben ausgeführt, aber glücklicherweise sind alle vier von Graham untersucht worden, und ich gebe nachstehend seine Resultate, in der oben erwähnten Weise reducirt. Die beim Auflösen eines Aequivalentes jeder Säure entwickelte Wärmemenge ist beigefügt.

Formel	Molec.-Gewicht	Diffund. Molek.	Leitungsvermögen	Lösungswärme
HCl	36,5	989	323	17500
HBr	81,0	965	311	20000
HJ	128,0	994	328	19000
HNO_3	63,0	977	334	7500

Die Uebereinstimmung könnte nicht besser sein, da die vier Säuren in Hinsicht auf ihre Diffusionsgeschwindigkeit einander ebenso nahe stehen als in ihrem Leitungs-

vermögen. Die Lösungswärme der drei ähnlich constituirten Säuren sind wenigstens annähernd dieselben, die der Salpetersäure dagegen viel geringer.

Unter allen diesen Analogien scheint die am leichtesten zu erklärende diejenige zwischen Wärmeabsorption und Diffusionsgeschwindigkeit zu sein. Das Latentwerden einer grossen Wärmemenge deutet auf die Leistung einer entsprechend grossen Arbeit. Die Arbeit in diesem Falle wäre etwa das Auseinanderreissen der grösseren Molekel-complexe in kleinere, und die hierbei entstandenen kleineren Gruppen würden sich in der Lösung natürlich mit grösserer Leichtigkeit bewegen können als die grösseren Aggregate. Andererseits aber dürfen wir kaum von einem Salze mit grossem Molecularvolumen eine schnelle Diffusion erwarten. Nun ist es möglich, dass grosse Wärmeabsorption und grosses Molecularvolumen einander entsprechen und sich compensiren, sodass die Diffusion von beiden unabhängig zu sein scheint. Eine Lösung dieser Frage kann ich zur Zeit nicht geben; ich begnüge mich hier mit Anführung der Thatsachen und dem Hinweise auf ihre gegenseitigen Beziehungen. Ganz anders ist es dagegen mit den Beziehungen zwischen Diffusion und electrolytischer Leitung. In beiden Fällen ist eine Molecularbewegung der in Betracht kommende Factor, und obwohl auf den ersten Blick eine Erklärung hier eben so schwierig wie dort scheinen mag, bietet sich hier doch ein Anhaltspunkt.

Zunächst ist hier an die Theorie der Constitution von Lösungen, wie sie von Clausius¹⁾, Williamson²⁾ u. a. gegeben wurde, zu erinnern. Clausius nimmt an, dass in einer Lösung, z. B. von NaCl, die zwei Atome nicht absolut fest aneinander gebunden seien, sondern infolge ihrer eigenen lebhaften Bewegungen und der zahlreichen Zusammenstösse mit anderen nicht selten vonein-

1) Clausius, Pogg. Ann. 101. p. 338. 1857.

2) Williamson, Chem. Soc. Qu. Journ. 4. p. 229; Lieb. Ann. 77. p. 37. 1851.

ander
ihren
dieser
digkeit
fortbev
Geschw
gesehen
Geschw
des ga
die sei
Atome
schehe
werden
troden
negati
Electr
„
rend d
tung
dieses
in pos
negati
tung.
entgeg
gegen
die ei
in Be
facher
tiver
Theil
stück
gleich
welch
der F
Theil
kann

ander losgerissen, sich getrennt fortbewegen und durch ihren Zusammenstoss mit anderen Molekeln zum Zerfall dieser Anlass geben können. Dabei können die Geschwindigkeiten, mit welchen diese getrennten Theilchen sich fortbewegen, ganz verschieden sein, und was als die Geschwindigkeit der Molekel NaCl in einer Lösung angesehen werden darf, ist wahrscheinlich die Summe der Geschwindigkeiten der beiden Componenten. Die Wirkung des galvanischen Stromes auf ein solches System wird nun die sein, dass die nach wie vor lebhaften Bewegungen der Atome nicht mehr in der regellosen Weise wie vorher geschehen, sondern mehr und mehr in Richtungen gelenkt werden, die der Strombahn parallel sind. Von den Electroden werden die positiven Atome nach der einen, die negativen nach der andern Seite gezogen, wodurch die Electrolyse zu Stande kommt.

„Betrachtet man im Innern dieser Flüssigkeit, während die electriche Kraft wirkt, ein kleines auf der Richtung der Kraft senkrechtes Flächenstück, so gehen durch dieses während der Zeiteinheit mehr positive Theilmoleküle in positiver als in negativer Richtung hindurch, und mehr negative Theilmoleküle in negativer als in positiver Richtung. Da nun für jede Art von Theilmolekülen zwei in entgegengesetzter Richtung stattfindende Durchgänge sich gegenseitig in ihrer Wirkung aufheben, und nur der für die eine Richtung bleibende Ueberschuss von Durchgängen in Betracht kommt, so kann man das Vorige auch einfacher so ausdrücken: es geht eine gewisse Anzahl positiver Theilmoleküle in positiver und eine Anzahl negativer Theilmoleküle in negativer Richtung durch das Flächenstück. Die Grösse dieser beiden Zahlen braucht nicht gleich zu sein, weil sie ausser von der treibenden Kraft, welche für beide gleich ist, auch noch von dem Grade der Beweglichkeit abhängt, welcher bei verschiedenartigen Theilmolekülen aus mehreren Gründen verschieden sein kann.“ (Clausius¹).

1) Clausius, Pogg. Ann. 101. p. 350. 1857.

Das Verhältniss der Anzahl der negativen Atome oder Theilmolekeln, welche durch das Flächenstück hindurchgehen, zu der Anzahl der gleichzeitig zersetzten Molekeln wird von Hittorf in seinen bekannten Abhandlungen über die „Wanderung der Ionen“¹⁾ die Ueberführungszahl genannt und mit dem Buchstaben n bezeichnet. Er hat ferner gezeigt, dass dieses n gleich ist dem Verhältniss zwischen der Geschwindigkeit der negativen Atome und der Summe der Geschwindigkeiten der positiven und der negativen Atome. Kohlrausch in seinen oben erwähnten Abhandlungen drückt das Verhältniss aus als:

$$n = \frac{v}{u + v},$$

wo v die Geschwindigkeit der negativen und u die der positiven Atome bedeutet, und er hat aus den vielen von Hittorf bestimmten Zahlenwerthen die den verdünnten Lösungen entsprechenden ausgerechnet. Er hat ferner gezeigt, dass v , die Beweglichkeit eines negativen Atoms, z. B. des Cl, dieselbe ist in seinen sämtlichen Verbindungen, in HCl, KCl, BaCl₂ u. s. w. Dieselbe Regel gilt für positive Atome, wie K in KOH, KCl und KNO₃.

Vergleicht man nun die Zahlenwerthe n in irgend einer Gruppe mit der Diffusionsgeschwindigkeit der Salze derselben Gruppe, so ergibt sich, dass in den Fällen, wo n gross ist, die Diffusionsgeschwindigkeit eine geringe ist, und in der That ist fast in jeder Gruppe das Product aus n und der Diffusionsgeschwindigkeit, welche ich kurz d nennen will, eine nahezu constante Zahl. So finden wir bei den zweiwerthigen Chloriden:

	$\frac{n}{2}$	d	$\frac{n}{2}d$
BaCl ₂	0,618	450	277
SrCl ₂	0,655	432	283
CaCl ₂	0,673	429	288
MgCl ₂	0,682	392	267

1) Hittorf, Pogg. Ann. 89. p. 176. 1853; 98. p. 1. 1856; 108. p. 1. 1858; 106. p. 337. 1859.

Bei KCl, KBr und KJ

	n	d	nd
KCl	0,515	803	413
KBr	0,514	811	416
KJ	0,505	823	415

Bei den Sulfaten

	$\frac{n}{2}$	d	$\frac{n}{2}d$
MgSO ₄	0,630	348	219
ZnSO ₄	0,640	332	212
CuSO ₄	0,645	316	204.

Aus diesen Tabellen scheint im allgemeinen hervorzugehen, dass

$$n:n' = d':d, \text{ d. h. } \frac{v}{v+u} : \frac{v'}{v'+u'} = d':d.$$

Aber wie oben bemerkt ist v' gleich v , mithin

$$d:d' = v+u : v+u',$$

oder in Worten ausgedrückt: die Diffusionsgeschwindigkeit eines Salzes ist proportional der Summe der Geschwindigkeiten, mit welcher seine Bestandtheile während der Electrolyse sich bewegen. Wir verstehen nunmehr den Zusammenhang meiner Resultate mit denen Kohlrausch's, da derselbe gezeigt hat, dass das Leitungsvermögen ebenfalls von den Geschwindigkeiten der Componenten abhängig ist. Von dieser Annahme ausgehend, berechnete er das Leitungsvermögen vieler Salze, und die so erhaltenen Werthe stimmen mit den durch den Versuch gefundenen sehr gut überein.

Diese Beziehung ist um so interessanter, als die Wahrscheinlichkeit derselben schon vor vielen Jahren von Wiedemann¹⁾ ausgesprochen wurde.

Es scheint demnach, dass das Gesetz der unabhängigen Beweglichkeit der Ionen ebenso gültig ist vor der Electrolyse einer Salzlösung als während derselben, da im entgegengesetzten Falle obige Analogien kaum erklärlich wären.

1) Wiedemann, Pogg. Ann. 104. p. 170. 1858. Siehe auch Maxwell, „Theorie der Wärme“, übers. v. Auerbach, p. 318.

Verschiedene andere Thatsachen scheinen überdies eine Beziehung zwischen Diffusion und Leitung zu beweisen. Beide wachsen mit der Temperatur, und nach den Graham'schen Untersuchungen scheint die Zunahme in der erstern etwa so gross zu sein, wie sie Kohlrausch für letztere bestimmte. Der Einfluss der Temperatur auf die Diffusion ist bis jetzt nur für wenige Salze ermittelt und auch da nicht mit vollkommener Sicherheit. Ferner hat Graham gezeigt, dass bei fast allen der von ihm untersuchten Salze die Diffusionsgeschwindigkeit mit wachsender Concentration abnimmt. Dies gilt in der nämlichen Weise vom Leitungsvermögen, und die Erklärung ist in beiden Fällen die gleiche: in concentrirten Lösungen beeinträchtigt, wie Kohlrausch bemerkt, jede Molekel gewissermassen die Bewegungen der anderen, und diese Interferenz lässt sich in dem einen Falle durch eine verminderte Zunahme der Diffusion, im andern durch langsames Wachsen des Leitungsvermögens nachweisen. In der That tritt, wenn man sämtliche der obigen Daten in Betracht zieht, die Allgemeinheit der Analogien hervor. In dem einen Falle ist die Anzahl der Molekeln, in dem andern die durch dieselben fortgepflanzte Bewegung das in Betracht kommende Moment, und dass sie gewisse Beziehungen zeigen, ist keineswegs auffallend. Ob die Molekeln sich während der Diffusion mit derselben absoluten Schnelligkeit bewegen, wie während der Electrolyse, vermag ich nicht zu sagen, aber durch das Vorhergehende scheint bewiesen zu sein, dass falls bei letzterer eine Beschleunigung stattfindet, dieselbe für alle Salze jeder Reihe die gleiche sein muss.

Zur weitem Erkenntniss dieser Verhältnisse ist die Feststellung einiger anderer Daten erforderlich. So sollte die Diffusion der Elemente Cl und Br in wässriger Lösung von neuem untersucht, und womöglich genauere Ermittlungen über den Einfluss der Temperatur vorgenommen werden. Die Kenntniss der Diffusionsgeschwindigkeit der alkalischen Hydrate ist ebenfalls sehr wünschenswerth, und

wenn C
diese
Leitun
und C
geden
zu ma

. F
ist ein
genst
Beme
die A
Leitu
gen,
Reihe

V. J
zun

The
allg
Vor
Beh
hab
sam
Dic

lösu

Dec

wenn obige Schlüsse von allgemeiner Geltung sind, müssen diese Körper durch rasche Diffusion wie durch grosses Leitungsvermögen ausgezeichnet sein. Auch Phosphate und Carbonate verdienen weitere Untersuchung, und ich gedenke, dieselben zum Gegenstand späterer Versuche zu machen.

„Erst nach vollendetem Drucke meiner Dissertation ist eine Arbeit von Schuhmeister¹⁾ über denselben Gegenstand zu meiner Kenntniss gekommen. In einer kurzen Bemerkung am Schlusse derselben spricht der Verfasser die Ansicht aus, es bestehe ein Zusammenhang zwischen Leitungsvermögen, Reibung und Diffusion einiger Lösungen, da sich dieselben bezüglich aller drei in derselben Reihenfolge anordnen.

Tübingen, im September 1879.

V. Ueber die Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte; von H. A. Lorentz.

(Für die Annalen vom Hrn. Verfasser bearbeitet.)²⁾

§ 1. Die von Maxwell aufgestellte electromagnetische Theorie des Lichtes wurde bis jetzt nur noch auf die allgemeinen Gesetze der Lichtfortpflanzung und auf die Vorgänge bei der Reflexion und Refraction angewandt. Behufs einer weitem Vergleichung mit den Thatsachen habe ich untersucht, was sich aus derselben über den Zusammenhang zwischen den Brechungsexponenten n und der Dichte d eines Körpers ableiten lässt.

1) Schuhmeister, Untersuchungen über die Diffusion der Salzlösungen. Wien. Ber. April 1879.

2) Lorentz, Verhandelingen der Akad. v. Wet. te Amsterdam, Deel 18.

Ich bin dabei von der Vorstellung ausgegangen, dass sich zwischen den Molecülen des betrachteten Körpers der Aether befinde, und habe versuchsweise noch die Hypothese hinzugefügt, dass die Eigenschaften dieses Mediums, ausgenommen vielleicht in der unmittelbaren Nähe der Molecüle die nämlichen seien, wie im luftleeren Raum. Nimmt man dann weiter noch an, dass in jedem Molecül eines isotropen Körpers von einer electromotorischen Kraft ein derselben proportionales und gleichgerichtetes electrisches Moment erregt wird und dass auch für sehr kleine Entfernungen das Coulomb'sche Gesetz gilt, so führt die Rechnung zu einer Beziehung zwischen dem specifischen Inductionsvermögen K eines nichtleitenden Körpers und seiner Dichte. Verbindet man dieses Resultat mit der von Maxwell gefundenen Gleichung $K=n^2$, so findet man, dass bei Aenderungen der Dichte die Grösse

$$(1) \quad \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2) d} = \text{Const.}$$

sein muss.

Gegen die angedeutete Ableitung dieser Formel liesse sich indess der Einwand erheben, dass bei den Rechnungen, welche zu der Gleichung $K=n^2$ führten, das Medium als vollkommen homogen betrachtet wurde, und dass man also dieselbe nicht ohne weiteres auf einen Körper von molecularer Constitution anwenden dürfe. Ausserdem kann die benutzte Schlussweise jedenfalls nur für Strahlen mit unendlich grosser Wellenlänge gelten. Ich habe es deshalb vorgezogen, die Lichtbewegung in einem Körper wie den angenommenen direct zu behandeln und dabei sowohl die electrischen Bewegungen, welche in den Molecülen, wie diejenigen, welche im Aether ihren Sitz haben, in Betracht zu ziehen. Es schien dies auch deshalb der Mühe werth, weil auch für andere Zwecke, z. B. in der Theorie der Aberration, die gesonderte Betrachtung der genannten Bewegungen nothwendig sein wird.

§ 2. Denken wir uns im unbegrenzten Aether eine sehr grosse Zahl von gleichen Molecülen in isotroper Anordnung zerstreut. Um jedes derselben legen wir eine

kleine
Aether
leeren
nehme
betrifft
ersetze
ich na
Annah
z. B.
leitend
einige
sich i

F
Gesag
X, Y
Kraft
Mome

(2)
bestel
Const

trisch
auch
sodas
Pola
selbe
durch

(3)
verb
diese
gleich
von
Win
Hel

in ru
Galv

kleine Kugel K , sodass ausserhalb dieser Flächen der Aether die nämlichen Eigenschaften besitzt, wie im luft-leeren Raum. Ueber den Stoff innerhalb der Kugeln nehme ich an, dass er sich, was die Wirkung nach aussen betrifft, durch ein einziges Molecül P im Mittelpunkte ersetzen lässt. In meiner ursprünglichen Abhandlung habe ich nachgewiesen, dass wirklich bei verschiedenen anderen Annahmen die nämlichen Resultate erhalten werden. So z. B. wenn man sich die Kugeln K mit einer vollkommen leitenden Materie erfüllt denkt, oder wenn in jedem Molecül einige electriche Theilchen vorausgesetzt werden, welche sich im Aether bewegen können.

Für jedes der Theilchen P , welche wir nach dem Gesagten annehmen, mögen zwischen den Componenten X, Y, Z der auf dasselbe wirkenden electromotorischen Kraft und denjenigen m_x, m_y, m_z des inducirten electriche Momentes die Beziehungen

$$(2) \quad m_x = x X, \quad m_y = x Y, \quad m_z = x Z$$

bestehen, wo x eine von der Natur der Molecüle abhängige Constante ist.

§ 3. Wenn nun in den Theilchen des Körpers electriche Bewegungen vor sich gehen, werden sich solche auch von jedem Molecül aus in den Aether ausbreiten, sodass in jedem Punkte dieses Mediums eine dielectriche Polarisation bestehen wird. Die Componenten ξ, η, ζ derselben sind mit denjenigen der electromotorischen Kraft durch die Beziehungen

$$(3) \quad \xi = \epsilon_0 X, \quad \eta = \epsilon_0 Y, \quad \zeta = \epsilon_0 Z$$

verbunden (ϵ_0 Dielectricitätsconstante des Aethers). Aus diesen Grundformeln lassen sich partielle Differentialgleichungen herleiten, in welchen ξ, η, ζ als Functionen von den Coordinaten x, y, z und der Zeit t enthalten sind. Wir wollen dieselben in der Gestalt, wie sie von Herrn Helmholtz¹⁾ abgeleitet wurden, zu Grunde legen. Nur

1) Helmholtz, Ueber die Bewegungsgleichungen der Electricität in ruhenden Leitern, Crelle's Journ. Bd. 72. Auszug in Wiedemann, Galvanismus. II. 2. Aufl. § 1256 u. fl.

werden wir zur Abkürzung die von ihm in Betracht gezogene magnetische Polarisation des Aethers, sowie die magnetischen Momente, welche in den Körpermoleculen entstehen können, vernachlässigen. Wie ich in der Originalarbeit erörtert habe, übt dies keinen Einfluss auf das Resultat aus.

§ 4. Betrachten wir nun zunächst ein einzelnes Theilchen P in der Mitte der Höhlung K (§ 2). Es bestehe in demselben in der Richtung der x -Axe ein electrisches Moment

$$(4) \quad m_x = f_1(t).$$

Vermöge desselben übt das Molecül zunächst eine electrostatische Kraft aus; ausserdem wirkt es wie ein (veränderliches) Stromelement $\frac{dm_x}{dt}$ in der Richtung der x -Axe.¹⁾

Unsere nächste Aufgabe besteht nun darin, von den im vorigen § erwähnten Gleichungen eine Lösung zu finden, welche die von dem genannten Momente und Stromelemente im Aether hervorgerufenen Bewegungen darzustellen vermag. Wir beachten dabei erstens, dass nach jenen Gleichungen jeder Bewegungszustand im Aether aus zwei Theilen zusammengesetzt ist, die wir als den transversalen und den longitudinalen Theil unterscheiden können, und dass wir demgemäss zwei Werthsysteme für ξ, η, ζ zu finden haben. Zweitens müssen wir uns bei der Wahl derselben durch gewisse Bedingungen der Symmetrie leiten lassen, so u. a. dadurch, dass die Richtung der dielectrischen Polarisation in einem Punkte Q des Aethers mit der Richtung PQ in einer der x -Axe parallelen Ebene liegen muss.

Die transversale Bewegung im Aether genügt den Gleichungen

1) Betsteht in einem Leiterelemente ds mit den Componenten dx, dy, dz ein Strom mit der (in electrostatischem Maass ausgedrückten) Intensität i , so nennen wir kurz ids das Stromelement, idx, idy, idz seine Componenten.

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} = 0,$$

$$\Delta \xi = \frac{1}{v_0^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}, \quad \Delta \eta = \frac{1}{v_0^2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2}, \quad \Delta \zeta = \frac{1}{v_0^2} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} \quad 1),$$

wo v_0 die Fortpflanzungsgeschwindigkeit transversaler electrischer Schwingungen im Aether, d. h. also die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Die Lösung dieser Gleichungen, welche wir versuchen werden, den Bedingungen des Problems anzupassen, lautet folgendermassen:

$$(A) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi = -\alpha \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \left[\frac{1}{r} f_1 \left(t - \frac{r}{v_0} \right) \right], \\ \eta = \alpha \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left[\frac{1}{r} f_1 \left(t - \frac{r}{v_0} \right) \right], \quad \zeta = \alpha \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \left[\frac{1}{r} f_1 \left(t - \frac{r}{v_0} \right) \right]. \end{array} \right.$$

Hier bedeutet r die Entfernung von P , während α ein constanter Factor ist.

Für die Longitudinalbewegung hat man:

$$\xi = \frac{\partial \chi}{\partial x}, \quad \eta = \frac{\partial \chi}{\partial y}, \quad \zeta = \frac{\partial \chi}{\partial z}, \quad \Delta \chi = \frac{1}{V_0^2} \frac{\partial^2 \chi}{\partial t^2},$$

wo V_0 wieder die (von v_0 verschiedene) Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist. Wir wählen die Lösung:

$$(B) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi = \beta \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\frac{1}{r} f_1 \left(t - \frac{r}{V_0} \right) \right], \quad \eta = \beta \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left[\frac{1}{r} f_1 \left(t - \frac{r}{V_0} \right) \right], \\ \zeta = \beta \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \left[\frac{1}{r} f_1 \left(t - \frac{r}{V_0} \right) \right] \end{array} \right.$$

(β constant).²⁾

§ 5. Wir wollen nun annehmen, erstens, dass das Theilchen P ausser dem Momente (4) dergleichen Momente $m_y = f_2(t)$ und $m_z = f_3(t)$ in den Richtungen der

$$1) \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

2) Um (A) und (B) zu finden, habe ich folgenden Satz angewandt:

Von der Gleichung $\Delta \psi = \frac{1}{k^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}$ ist $\psi = \frac{1}{r} F \left(t - \frac{r}{k} \right)$ eine Lösung, und es lassen sich daraus durch Differentiation nach x, y, z beliebig viele andere Lösungen ableiten.

y - und z -Axe besitzt, zweitens, dass diese Momente in ganz gleicher Weise wie m_x electriche Bewegungen im Aether erregen, drittens, dass auch zu jedem andern Molecül ähnliche Bewegungen gehören wie zu P , und zwar mögen dabei die Grössen α und β immer die nämlichen Werthe besitzen. Wir werden dann zeigen, dass sich m_x , m_y , m_z als Functionen von Ort und Zeit, und α und β als Constanten so bestimmen lassen, dass überall den Bedingungen (2) und (3) genügt wird.¹⁾

§ 6. Um diesen Beweis zu liefern, habe ich zunächst die electromotorische Kraft berechnet, welche infolge des Bewegungszustandes (A) auftritt, wenn derselbe im ganzen Raum ausserhalb der Kugel K besteht.²⁾ In einem Punkt dieses Raumes setzt sich jene Kraft aus drei Theilen zusammen. Der erste hat die Componenten $\frac{\xi}{\epsilon_0}$, $\frac{\eta}{\epsilon_0}$, $\frac{\zeta}{\epsilon_0}$. Der zweite Theil ist der electrostatischen Kraft gleich, welche von einem in P liegenden und der x -Axe parallel gerichteten electriche Momente:

$$M = a \left\{ -\frac{8}{3} \pi \left(f_1 + \frac{\rho}{v_0} f_1' \right) - \frac{4}{5} \pi A^2 v_0^2 \left(5 f_1 + 5 \frac{\rho}{v_0} f_1' + 2 \frac{\rho^2}{v_0^2} f_1'' + \frac{\rho^3}{3 v_0^3} f_1''' \right) - \frac{4}{15} \pi (1-k) A^2 v_0^2 \left(\frac{\rho^2}{v_0^2} f_1'' + \frac{\rho^3}{v_0^3} f_1''' \right) \right\}$$

herrühren würde. Hier ist ρ der Radius von K ; A und k sind die beiden in der Helmholtz'schen Inductionsformel auftretenden Constanten; die Zeichen f_1 , f_1' u. s. w.

1) Es verdient hervorgehoben zu werden, dass, wenn α und β so bestimmt werden, (A) und (B) eigentlich nicht blos die von P erregten Bewegungen vorstellen, sondern auch diejenigen umfassen, welche von den übrigen Theilchen ausgegangen sind und an der Oberfläche der Kugel K , welche P enthält, zurückgeworfen werden. Die weiteren Berechnungen werden eben dadurch ermöglicht, dass man diese verschiedenen Bewegungen nicht gesondert zu betrachten braucht.

2) Es muss jedoch angenommen werden, dass die Bewegungen (A) nur bis zu einer endlichen Entfernung von P bestehen, oder wenigstens bei wachsendem Abstände rasch genug schwächer werden.

sind zur Abkürzung für die Functionswerthe $f_1\left(t - \frac{q}{v_0}\right)$, $f_1'\left(t - \frac{q}{v_0}\right)$ u. s. w. geschrieben.

Der dritte Theil endlich hat den nämlichen Werth wie die von einem gleichfalls in P in der Richtung der x -Axe gelegenen Stromelemente:

$$S = -\frac{8}{3}\pi\alpha\left(f_1' + \frac{q}{v_0}f_1''\right)$$

ausgeübten Induction.

Befände sich also in P in der genannten Richtung ein Moment $-M$ (das nur electrostatische Wirkung ausübt) und ein Stromelement $-S$, dann wäre die ganze electromotorische Kraft in einem Punkte des Aethers $\frac{\xi}{v_0}, \frac{\eta}{v_0}, \frac{\zeta}{v_0}$, sodass dann der Zustand (A) wirklich bestehen könnte. Anders gesagt, um diese Bewegungen zu unterhalten, sind in P das Moment $-M$ und das Stromelement $-S$ erforderlich.

§ 7. Die Ausdrücke für diese Grössen vereinfachen sich erheblich, wenn man annimmt, dass der Radius ρ so klein ist, dass in der Zeit $\frac{q}{v_0}$ sich die Functionen $f_1(t)$, $f_1'(t)$ u. s. w. nur äusserst wenig ändern. Es kann dann in einer Reihenentwicklung wie:

$$f_1\left(t - \frac{q}{v_0}\right) = f_1(t) - \frac{q}{v_0}f_1'(t) + \frac{q^2}{2v_0^2}f_1''(t) - \text{u. s. w.}$$

jedes Glied gegen das vorhergehende vernachlässigt werden. Berücksichtigt man ausserdem die Formel (4) und die Relation $v_0^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 A^2}$ ¹⁾, so erhält man schliesslich:

$$-M = \alpha\left(\frac{8}{3}\pi + \frac{1}{v_0}\right)m_x, \quad -S = \alpha \cdot \frac{8}{3}\pi \frac{\partial m_x}{\partial t}.$$

In gleicher Weise sind zur Unterhaltung von (B) in

1) Dieselbe geht aus der von Helmholtz für v_0 abgeleiteten Formel hervor, wenn man darin $\vartheta_0 = 0$ setzt.

P das Moment $\beta \left(\frac{8}{3} \pi + \frac{1}{\epsilon_0} \right) m_x$ und das Stromelement $-\beta \cdot \frac{4}{3} \pi \frac{\partial m_x}{\partial t}$ erforderlich.

Für die im Mittelpunkte der Höhlung K von (A) und (B) hervorgerufene electromotorische Kraft (welche wieder der x -Axe parallel ist) ergibt sich endlich der Werth:

$$(\alpha + \beta) \cdot \frac{8}{3} \pi \frac{m_x}{\rho^3}.$$

§ 8. Aus dem Gefundenen geht hervor, dass, wenn von jedem Molecül (mit den drei Momenten m_x, m_y, m_z) aus sich Bewegungen im Aether fortpflanzen, und wenn sich diese über den ganzen Raum ausserhalb der um das Molecül gelegten Kugel erstrecken, in jedem Theilchen zur Unterhaltung dieser Bewegungen ein Moment und ein Stromelement mit den Componenten:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} (\alpha + \beta) \left(\frac{8}{3} \pi + \frac{1}{\epsilon_0} \right) m_x, (\alpha + \beta) \left(\frac{8}{3} \pi + \frac{1}{\epsilon_0} \right) m_y, \\ (\alpha + \beta) \left(\frac{8}{3} \pi + \frac{1}{\epsilon_0} \right) m_z, \end{array} \right.$$

$$(6) \quad (2\alpha - \beta) \cdot \frac{4}{3} \pi \frac{\partial m_x}{\partial t}, (2\alpha - \beta) \cdot \frac{4}{3} \pi \frac{\partial m_y}{\partial t}, (2\alpha - \beta) \cdot \frac{4}{3} \pi \frac{\partial m_z}{\partial t}$$

erforderlich wären.

Hätten aber jene Bewegungen die soeben genannte Ausbreitung, so würde auch noch innerhalb jeder Kugel K eine dielectriche Polarisation bestehen, für welche jedes Molecül mit Ausnahme des in der Kugel selbst liegenden einen Beitrag lieferte. Es lässt sich zeigen, dass in isotropen Körpern, wenn ρ nicht zu gross ist, die erwähnte Polarisation über die ganze Kugel die nämliche Grösse und Richtung hat. Ihre Componenten seien ξ, η, ζ . Um nun die wirklich im Aether vor sich gehenden Bewegungen zu erhalten, haben wir nur nachträglich diese dielectriche Polarisation innerhalb der Kugeln fortzulassen. Die electromotorische Kraft in einem Punkte des Aethers bleibt dabei ungeändert, wenn wir zu gleicher Zeit in die Mittel-

punkte
Compon

(7)

(8)

setzen,
durch §
also (7)
und St
stand i
müssen

Strome
lich in
erhalte

(\alpha)

(\beta)

§
welche
im A
besteh
electro

(9)

welche
die zu

(10)

welche
wegun
eleme
Wird
mit A
Stron

punkte der Kugeln Momente und Stromelemente mit den Componenten:

$$(7) \quad \frac{4}{3} \pi \rho^3 \xi, \quad \frac{4}{3} \pi \rho^3 \eta', \quad \frac{4}{3} \pi \rho^3 \zeta',$$

$$(8) \quad \frac{4}{3} \pi \rho^3 \frac{\partial \xi}{\partial t}, \quad \frac{4}{3} \pi \rho^3 \frac{\partial \eta'}{\partial t}, \quad \frac{4}{3} \pi \rho^3 \frac{\partial \zeta'}{\partial t}$$

setzen, denn diese üben die nämliche Wirkung aus wie der durch ξ, η', ζ' vorgestellte Bewegungszustand. Addirt man also (7) und (8) zu (5) und (6), so erhält man die Momente und Stromelemente, welche den § 5 vorausgesetzten Zustand im Aether zu unterhalten vermögen. Diese Grössen müssen dann aber den Momenten m_x, m_y, m_z und den Stromelementen $\frac{\partial m_x}{\partial t}, \frac{\partial m_y}{\partial t}, \frac{\partial m_z}{\partial t}$ gleich sein, welche wirklich in den Mittelpunkten der Kugeln K bestehen. Wir erhalten also für jedes Molecül die Gleichungen:

$$(\alpha) \quad (\alpha + \beta) \left(\frac{8}{3} \pi + \frac{1}{\epsilon_0} \right) m_x + \frac{4}{3} \pi \rho^3 \xi' = m_x \text{ u. s. w.}$$

$$(\beta) \quad (2\alpha - \beta) \cdot \frac{4}{3} \pi \frac{\partial m_x}{\partial t} + \frac{4}{3} \pi \rho^3 \frac{\partial \xi'}{\partial t} = \frac{\partial m_x}{\partial t} \text{ u. s. w.}$$

§ 9. Zu diesen Beziehungen treten noch diejenigen, welche aus den Bedingungen (2) hervorgehen. Bei dem im Anfange des § 8 vorausgesetzten Bewegungszustande besteht im Mittelpunkte P einer Kugel K erstens die electromotorische Kraft:

$$(9) \quad (\alpha + \beta) \cdot \frac{8}{3} \pi \frac{m_x}{\rho^3}, \quad (\alpha + \beta) \cdot \frac{8}{3} \pi \frac{m_y}{\rho^3}, \quad (\alpha + \beta) \cdot \frac{8}{3} \pi \frac{m_z}{\rho^3},$$

welche von denjenigen Bewegungen ausserhalb K herrührt, die zu dem Molecül P selbst gehören; zweitens die Kraft:

$$(10) \quad \frac{\xi'}{\epsilon_0}, \quad \frac{\eta'}{\epsilon_0}, \quad \frac{\zeta'}{\epsilon_0},$$

welche von den zu den übrigen Theilchen gehörenden Bewegungen ausgeübt wird und von den Momenten und Stromelementen (5) und (6), welche denselben beigelegt wurden. Wird nun erstens die Polarisation (ξ, η', ζ') in allen Kugeln mit Ausnahme der betrachteten durch die Momente und Stromelemente (7) und (8) ersetzt, so bleibt dabei die

electromotorische Kraft in P ungeändert, und, wenn die Bedingungen (α) und (β) erfüllt sind, haben wir dann zu gleicher Zeit die Wirkung der übrigen Molecüle auf P gehörig in Rechnung gezogen. Um also die Grössen X , Y , Z in (2) zu finden, haben wir nur noch von der Summe von (9) und (10) die electromotorische Kraft abzuziehen, welche in P von dem Bewegungszustande (ξ', η', ζ') innerhalb der Kugel K selbst hervorgerufen wird. So erhält man schliesslich aus (2):

$$(\gamma) \quad \kappa \left[(\alpha + \beta) \cdot \frac{8}{3} \pi \frac{m_x}{\varphi^3} + \frac{\xi'}{e_0} + \frac{4}{3} \pi \xi' \right] = m_x, \text{ u. s. w.}$$

§ 10. Wir werden nun zeigen, dass den Gleichungen (α) , (β) , (γ) wirklich genügt werden kann durch eine Fortpflanzung transversaler Schwingungen. Wir verstehen darunter im allgemeinen jeden Bewegungszustand, der den Gleichungen:

$$(I) \quad \frac{\partial m_x}{\partial x} + \frac{\partial m_y}{\partial y} + \frac{\partial m_z}{\partial z} = 0,$$

$$(II) \quad \Delta m_x = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 m_x}{\partial t^2}, \quad \Delta m_y = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 m_y}{\partial t^2}, \quad \Delta m_z = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 m_z}{\partial t^2}$$

genügt; v ist die vorläufig unbekannte Fortpflanzungsgeschwindigkeit.

Es sei:

$$m_x = f_1(x, y, z, t), \quad m_y = f_2(x, y, z, t), \quad m_z = f_3(x, y, z, t)$$

ein Werthsystem, wodurch (I) und (II) befriedigt werden, und es mögen dabei f_1, f_2, f_3 stetige Functionen sein, welche entweder nur in endlicher Entfernung vom Coordinatenursprung einen von 0 verschiedenen Werth haben, oder wenigstens bei wachsender Entfernung rasch abnehmen. Um dann diese Werthe zu prüfen, haben wir für den Mittelpunkt P einer Kugel K die Grössen ξ', η', ζ' zu berechnen. Wir beschränken uns dabei zunächst auf denjenigen Theil ξ'_1 von ξ' , der von den transversalen Bewegungen (A) herrührt. Sind die Coordinaten von P x', y', z' , diejenigen irgend eines andern Molecüls Q x, y, z , ist weiter $PQ = r$, so liefert Q für ξ'_1 den Antheil:

11) $\left\{ \begin{array}{l} \xi'_1(\alpha) \end{array} \right.$

liche

mach
sehr
sein
fern
Wir
lege
so k
selb
erre
von
sich
vers
oder
Syst
die
gen
hall
Rat

wer

J

und

ges

$$11) \left\{ \xi_{1(q)} = \alpha \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{r} f_1 \left(x, y, z, t - \frac{r}{v_0} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{1}{r} f_2 \left(x, y, z, t - \frac{r}{v_0} \right) \right] \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{r} f_3 \left(x, y, z, t - \frac{r}{v_0} \right) \right] \right\} - \alpha \Delta' \left[\frac{1}{r} f_1 \left(x, y, z, t - \frac{r}{v_0} \right) \right] \right. \\ \left. \left(\Delta' = \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} \right) \right\}$$

Um hieraus ξ_i zu erhalten, muss man über sämtliche Theilchen Q summiren.

§ 11. Wir wollen dabei noch die weitere Voraussetzung machen, dass sich m_x, m_y, m_z von Molecül zu Molecül nur sehr langsam ändern, was bei der Lichtbewegung der Fall sein wird, wenn die Wellenlänge gegen die Entfernung zweier Nachbarmolecüle sehr gross ist. Wir können dann um P als Mittelpunkt eine Kugel S legen, welche sehr viele Theilchen enthält, aber dennoch so klein ist, dass für sämtliche Molecüle innerhalb derselben m_x, m_y, m_z als gleich betrachtet werden dürfen. Wir erreichen dadurch erstens eine erhebliche Vereinfachung von (11) für die Theilchen Q innerhalb S , und es lässt sich zeigen, dass $\sum \xi_{1(q)}$ über diese Theilchen ausgedehnt verschwindet, sobald die Anordnung der Molecüle isotrop oder wenigstens, wie bei den Krystallen des regulären Systems, nach drei unter einander senkrechten Richtungen die nämliche ist. Zweitens lässt sich $\sum \xi_{1(q)}$ für die übrigen Theilchen durch ein Integral über den Raum ausserhalb S ersetzen. Ist nämlich p die Molecülzahl in der Raumeinheit, so wird

$$\xi_i = \alpha p \frac{\partial J_1}{\partial x'} - \alpha p J_2,$$

wenn

$$J_1 = \iiint \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{r} f_1 \left(x, y, z, t - \frac{r}{v_0} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{1}{r} f_2 \left(x, y, z, t - \frac{r}{v_0} \right) \right] \right. \\ \left. + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{r} f_3 \left(x, y, z, t - \frac{r}{v_0} \right) \right] \right\} dx dy dz,$$

und

$$J_2 = \iiint \Delta' \left[\frac{1}{r} f_1 \left(x, y, z, t - \frac{r}{v_0} \right) \right] dx dy dz$$

gesetzt wird.

§ 12. Um J_1 zu finden benutzen wir folgende Betrachtung. Die Grössen $\frac{1}{r}f_1(x, y, z, t - \frac{r}{v_0})$, $\frac{1}{r}f_2$, $\frac{1}{r}f_3$ enthalten x, y, z erstens gesondert, zweitens in r involvirt. Bezeichnet man nun mit $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$, $\frac{\partial}{\partial z}$ die wirklichen Differentialquotienten, mit $(\frac{\partial}{\partial x})$, $(\frac{\partial}{\partial y})$, $(\frac{\partial}{\partial z})$ diejenigen, welche man erhält, wenn man r als constant betrachtet, so ist

$$J_2 = \iiint \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \left[\frac{1}{r} f_1 \right] + \left(\frac{\partial}{\partial y} \right) \left[\frac{1}{r} f_2 \right] + \left(\frac{\partial}{\partial z} \right) \left[\frac{1}{r} f_3 \right] \right\} dx dy dz \\ - \iiint \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{r} f_1 \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{1}{r} f_2 \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{r} f_3 \right] \right\} dx dy dz.$$

Die Function im ersten Integrale ist der Werth, den $\frac{1}{r} \left(\frac{\partial m_x}{\partial x} + \frac{\partial m_y}{\partial y} + \frac{\partial m_z}{\partial z} \right)$ zur Zeit $t - \frac{r}{v_0}$ im Punkte (x, y, z) hat, und verschwindet also nach (I). Das letzte Glied reducirt sich auf ein Integral über die Kugelfläche S , und auch $\frac{\partial J_1}{\partial x}$ lässt sich durch ein solches Integral darstellen. Die Ausrechnung liefert

$$\frac{\partial J_1}{\partial x} = \frac{4}{3} \pi m_x,$$

wo m_x sich auf das Theilchen P bezieht.

§ 13. Das Integral J_2 kann man in zweierlei Weise umformen. Erstens ist identisch

$$J_2 = \iiint \left\{ \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) + \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \right\} \left[\frac{1}{r} f_1 \right] dx dy dz \\ - \iiint \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \right\} + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \right\} \\ + \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \right\} \right\} \left[\frac{1}{r} f_1 \right] dx dy dz.$$

Die letzte Grösse reducirt sich auf ein Integral über S und erhält den Werth $-4\pi m_x$. Die im ersten Integral vorkommende Function ist aber der Werth, den $\frac{1}{r} \Delta m_x$ im Punkte (x, y, z) zur Zeit $t - \frac{r}{v_0}$ annimmt. Unter Berücksichtigung von (II) wird demzufolge

$$J_2 = \frac{1}{v_0^3} \iiint \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[\frac{1}{r} f_1 \left(x, y, z, t - \frac{r}{v_0} \right) \right] dx dy dz + 4\pi m_x.$$

Zweitens erhält man, wenn man die durch \mathcal{A}' angeordneten Operationen ausführt (vergl. § 4):

$$J_2 = \frac{1}{v_0^3} \iiint \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[\frac{1}{r} f_1 \left(x, y, z, t - \frac{r}{v_0} \right) \right] dx dy dz.$$

Aus den beiden gefundenen Werthen kann man das Integral eliminiren; führt man dabei für das Verhältniss $\frac{v_0}{v}$, d. h. also für den absoluten Brechungsexponenten des betrachteten Mediums, den Buchstaben n ein, so wird

$$J_2 = - \frac{4\pi m_x}{n^2 - 1},$$

folglich

$$\xi_1' = \alpha p \cdot \frac{4}{3} \pi m_x - \alpha p \cdot \frac{4\pi m_x}{n^2 - 1} = \alpha p \cdot \frac{4}{3} \pi m_x \cdot \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1}.$$

In ähnlicher Weise ergibt sich für denjenigen Theil von ξ' , der von den Bewegungen (B) herrührt, der Werth $\beta \cdot \frac{4}{3} \pi p m_x$. Es wird also schliesslich

$$(12) \quad \xi' = q m_x, \quad \eta' = q m_y, \quad \zeta' = q m_z, \quad q = \frac{4}{3} \pi p \left(\alpha \cdot \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} + \beta \right).$$

§ 14. Durch Einführung dieser Werthe zieht sich jedes der Systeme (α), (β), (γ) auf eine Gleichung zusammen, nämlich auf:

$$(13) \quad \begin{cases} (\alpha + \beta) \left(\frac{4}{3} \pi + \frac{1}{\varepsilon_0} \right) + \frac{4}{3} \pi \varrho^3 q = 1, & (2\alpha - \beta) \cdot \frac{4}{3} \pi + \frac{4}{3} \pi \varrho^3 q = 1, \\ (\alpha + \beta) \cdot \frac{4}{3} \pi + \left(\frac{4}{3} \pi + \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \varrho^3 q = \frac{\varrho^3}{\kappa}. \end{cases}$$

Da also zwischen α , β , q (woraus mittelst (12) n und v gefunden werden können) drei Gleichungen bestehen, ist einerseits der vorausgesetzte Bewegungszustand möglich und lassen sich andererseits alle bis jetzt unbestimmt gebliebenen Grössen berechnen. Es wird nämlich:

$$\alpha = \frac{4\pi \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\varrho^3}{\kappa} \right) + 3}{12\pi}, \quad \beta = - \frac{\alpha}{1 + 4\pi \varepsilon_0},$$

$$q = \frac{\frac{4}{3} \pi \varepsilon_0^2 \left(\frac{1}{\kappa} - \frac{1}{\varrho^3} \right) + \frac{\varepsilon_0}{\kappa}}{1 + 4\pi \varepsilon_0}.$$

Nun ist man in der electromagnetischen Lichttheorie genöthigt, für die Constante ϵ_0 einen so grossen Werth anzunehmen, dass $\frac{1}{\epsilon_0}$ gegen die Einheit vernachlässigt werden darf.¹⁾ Es geht dann aus dem Werth von β zunächst hervor, dass die im Aether bestehende longitudinale Bewegung sehr viel schwächer ist als die transversale. Substituirt man weiter die gefundenen Werthe in (12), vernachlässigt man dabei $\frac{1}{1+4\pi\epsilon_0}$ gegen $\frac{n^2+2}{n^2-1}$, setzt man im zweiten Gliede $\frac{4\pi\epsilon_0}{1+4\pi\epsilon_0} = 1$, und berücksichtigt man noch die Relation $p = \frac{d}{m}$, wo d die Dichte des Mediums, m die Masse eines Molecüls bedeutet, so wird

$$(III) \quad \frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = k,$$

wenn

$$(14) \quad k = \frac{\frac{4}{3}\pi\varrho^3}{m} \cdot \frac{(3+4\pi\epsilon_0) - 4\pi\epsilon_0 \cdot \frac{\varrho^3}{\kappa}}{(3+8\pi\epsilon_0) \frac{\varrho^3}{\kappa} - 8\pi\epsilon_0}$$

ist.

Variirt nun die Dichte des betrachteten Körpers, und bleiben dabei die Molecüle ungeändert, so bleibt auch k , also auch $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ constant (vergl. (1)).

§ 15. Wenn man nicht, wie im Vorhergehenden, alle Molecüle als gleich betrachtet, sondern mehrere Arten derselben voraussetzt, so erhält man Formeln für den Brechungsexponenten einer Mischung. Es ergibt sich dann erstens, dass auch hier noch das Verhältniss $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ einen constanten Werth haben muss, zweitens, dass zwischen dieser Grösse und den analogen Constanten $\frac{n_1^2-1}{(n_1^2+2)d_1}$, $\frac{n_2^2-1}{(n_2^2+2)d_2}$ u. s. w., welche sich auf die Bestandtheile der Mischung in gesondertem Zustande beziehen, die Relation:

$$(IV) \quad \frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = a_1 \frac{n_1^2-1}{(n_1^2+2)d_1} + a_2 \frac{n_2^2-1}{(n_2^2+2)d_2} + \text{u. s. w.}$$

1) Helmholtz, a. a. O. p. 68, Anmerkung, p. 128, 129.

bestehen muss. Dabei sind a_1, a_2 u. s. w. die in der Gewichtseinheit vorhandenen Mengen der Bestandtheile.

§ 16. Da nach (14) der Werth von k unabhängig von der Wellenlänge ist, sind zur Erklärung der Dispersion des Lichtes weitere Betrachtungen nothwendig. Ich habe zunächst untersucht, ob es (ähnlich wie in der Cauchy'schen Theorie) möglich ist, die Farbenzerstreuung daraus zu erklären, dass die Körper nicht aus einer homogenen Materie, sondern aus discreten Theilchen bestehen.

In der That wird die Voraussetzung des § 11, dass die electrischen Momente von Nachbarmoleculen als gleich betrachtet werden dürfen, um so weniger erfüllt sein, je kleiner die Wellenlänge l ist. Treibt man die Genauigkeit weiter, berücksichtigt man also auch die Verschiedenheit der Momente von nebeneinander liegenden Theilchen, so erhält man an den früher für ξ, η, ζ gefundenen Werthen Correctionen, welche, mit diesen Werthen selbst verglichen, von der Ordnung $\left(\frac{\delta}{l}\right)^2$ sind, wenn δ die Entfernung der nächstliegenden Theilchen bedeutet. Es wird dann auch n von l abhängig.

Ich habe die eben erwähnten Correctionen für den Fall berechnet, dass die Moleculé eine regelmässig cubische Anordnung haben. Es ergab sich dabei allerdings eine Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Wellenlänge (in umgekehrter Richtung wie die beobachtete); nach dem zu urtheilen, was wir über die Entfernung der Moleculé wissen, scheint indess der berechnete Unterschied von n für verschiedene Wellenlängen unmerklich sein zu müssen.¹⁾

1) Setzt man z. B. in der erhaltenen Formel für δ den Werth, den Hr. van der Waals für die mittlere Entfernung der Moleculé eines Gases (bei 0° und 760 mm Druck) gefunden hat, 0,000 0025 mm, und nimmt man an, dass für unendlich lange Wellen der Brechungsexponent $n_0 = 1,5$ ist, so findet man, dass der Werth von n für ultraviolette Strahlen erst in der vierten Decimale von n_0 abweicht.

Es lässt sich also in dieser Weise die Dispersion nicht aus der molecularen Discontinuität erklären. Immerhin wäre dies vielleicht möglich, wenn man nicht mehr für die electrischen Kräfte in molecularen Entfernungen die nämlichen Gesetze annehmen wollte, welche für messbare Entfernungen gelten; es könnte dadurch die gegenseitige Wirkung nebeneinander liegender Theilchen und damit der Einfluss der unstetigen Raumerfüllung grösser werden.

Indess scheint mir gegen jede Erklärung der Dispersion aus der Anordnung der Molecüle der Umstand zu sprechen, dass die Krystalle des regulären Systems wenigstens mit sehr grosser Annäherung optisch isotrop sind; sobald man nämlich der molecularen Structur einen grossen Einfluss zuschreibt, wird man bei diesen Körpern nicht mehr alle Richtungen als optisch gleichwerthig betrachten dürfen.

§ 17. Diese Umstände scheinen mir darauf hinzuweisen, dass die Ursache der Farbenzerstreuung nicht in der Anordnung, sondern vielmehr in der Beschaffenheit der Molecüle gesucht werden muss. Um die Möglichkeit einer solchen Erklärung zu zeigen, wollen wir die Entstehungsweise eines electrischen Momentes etwas näher betrachten und zwar unter den möglichst einfachen Voraussetzungen.

Es mögen sich in einem Körpertheilchen mehrere mit Electricität geladene materielle Punkte befinden, von denen jedoch nur einer mit der Ladung e aus seiner Gleichgewichtslage verschoben werden kann. (Die übrigen seien daran durch ihre grossen Massen verhindert.) Es werde weiter dieser Punkt, wenn er eine Verschiebung (x, y, z) erlitten hat, durch den Einfluss der übrigen mit einer Kraft $(-cx, -cy, -cz)$ (c positive Constante) nach der Gleichgewichtslage zurückgetrieben. Wirkt dann die äussere electromotorische Kraft (X, Y, Z) , so wird Gleichgewicht bestehen, wenn $x = \frac{e}{c} X$, $y = \frac{e}{c} Y$, $z = \frac{e}{c} Z$ ist. Die Com-

ponente
oder x

An
rielle

$eX -$

sein. F

macht

Formel

$x =$

$e -$

immer

W

die Na

kann i

spiel r

schein

wir fr

abnehm

dass b

gewiss

diese

kann,

I

wieser

zu Di

digen

Ich v

doch

cüle

kläru

vollk

viel

1)

electri

zustan

Ann

ponenten des electrischen Momentes sind dann $ex, ey, ez^1)$, oder $\varkappa X, \varkappa Y, \varkappa Z$, wenn $\varkappa = \frac{e^2}{c}$ ist.

Anders verhält sich die Sache, sobald sich der materielle Punkt bewegt. Ist μ seine Masse, so muss dann:

$$eX - cx = \mu \frac{d^2x}{dt^2}, \quad eY - cy = \mu \frac{d^2y}{dt^2}, \quad eZ - cz = \mu \frac{d^2z}{dt^2}$$

sein. Für den Fall, dass der Punkt einfache Schwingungen macht mit der Oscillationsdauer T , kann man aus diesen Formeln noch die Beziehungen (2) herleiten; nur ist jetzt

$$\varkappa = \frac{e^2}{c - \frac{4\pi^2\mu}{T^2}}, \text{ also desto grösser, je kleiner } T \text{ ist (wenn}$$

immer $\frac{4\pi^2\mu}{T^2} < c \text{ bleibt).}$

Wir haben hier eine sehr specielle Voraussetzung über die Natur der Molecüle zu Grunde gelegt, und ihr Bau kann in Wirklichkeit viel complicirter sein. Obiges Beispiel möge denn auch nur dazu dienen, die Annahme wahrscheinlich zu machen, dass man in den Formeln, welche wir früher erhalten haben, für \varkappa eine mit wachsendem T abnehmende Grösse zu setzen hat, sobald man annimmt, dass bei dem Entstehen eines electrischen Momentes eine gewisse Masse in Bewegung gesetzt wird. Wie dann aber diese Annahme zu einer Erklärung der Dispersion führen kann, ergibt sich leicht aus den Gleichungen (III) und (14).

In meiner ursprünglichen Arbeit habe ich nachgewiesen, dass man wirklich auf dem hier angedeuteten Wege zu Dispersionsformeln gelangen kann, welche eine befriedigende Uebereinstimmung mit den Beobachtungen zeigen. Ich verzichte hier auf die Mittheilung derselben, da sie doch bei unserer Unbekanntheit mit dem Baue der Molecüle nur dazu dienen können, die Möglichkeit einer Erklärung zu beweisen, und da, sogar wenn sie theoretisch vollkommen genau waren, die Gleichung von Cauchy eine viel bequemere Interpolationsformel bleiben würde.

1) Es ist hierbei angenommen, dass die algebraische Summe der electrischen Ladungen im Molecül 0 ist, und dass im Gleichgewichtszustande kein electrisches Moment besteht.

Es muss schliesslich noch hervorgehoben werden, dass wenn die oben mitgetheilten Ansichten über die Ursache der Dispersion richtig sind, und also die Grösse κ eine Function von T ist, alle früher entwickelten Resultate gültig bleiben, wenn man sich auf Schwingungen mit bestimmter Oscillationsdauer beschränkt. Die Beziehung zwischen n und d , sowie die Gleichung (IV) müssen dann also für jede bestimmte Gattung von Lichtstrahlen gelten und nicht etwa bloss für solche mit unendlich grosser Wellenlänge.

§ 18. Ich habe die entwickelte Theorie zunächst verglichen mit den Versuchen des Hrn. Wüllner¹⁾ über die Aenderungen, welche die Brechungsexponenten von einigen Flüssigkeiten und Gemischen derselben durch Erwärmung erleiden. Nachstehende Tabelle I bezieht sich auf die (mittelst der Cauchy'schen Formel aus den Messungen abgeleiteten) Brechungsexponenten A für unendlich grosse Wellenlänge. Die Abnahme derselben durch Erwärmung ist nicht bloss nach der Formel (III), sondern auch nach den bekannten Formeln:

$$(V) \quad \frac{n^2-1}{d} = \text{Const.} \quad \text{und} \quad (VI) \quad \frac{n-1}{d} = \text{Const.}$$

berechnet. Es wurden dabei die von Hrn. Wüllner mitbestimmten Aenderungen der Dichtigkeit benutzt.

I.

Abnahme von A für 1°C.

	Beobachtet	Berechnet nach (V)	Beob. — Rechn.	Berechnet nach (VI)	Beob. — Rechn.	Berechnet nach (III)	Beob. — Rechn.
Glycerin	0,000263	192	71	227	36	260	3
1 Wasser; 3,7 Glycerin	0,000229	167	62	196	33	223	6
1 " 1 "	0,000183	131	52	152	31	170	13
1 " 0,5 "	0,000152	107	45	123	29	136	16
1 Alkohol; 4 "	0,000289	213	76	251	38	286	3
1 " 2 "	0,000301	241	60	283	18	322	— 21
1 " 0,998 "	0,000325	260	65	303	22	342	— 17
1 " 0,4997 "	0,000350	288	62	335	15	376	— 26

1) Wüllner, Pogg. Ann. 133. p. 1. 1868.

Fortsetzung von Tabelle I.

	Beobachtet	Berechnet nach (V)	Beob. — Rechn.	Berechnet nach (VI)	Beob. — Rechn.	Berechnet nach (III)	Beob. — Rechn.
Alkohol	0,000384	328	56	377	7	419	— 35
Gesättigte Chlorzinklösung	0,000286	242	44	290	— 4	340	— 54
1 Wasser; 3,997 „	0,000264	223	41	264	0	303	— 39
1 „ 1,996 „	0,000256	208	48	244	12	278	— 22
1 „ 0,9998 „	0,000249	197	52	229	20	258	— 9
Schwefelkohlenstoff . . .	0,000754	569	185	700	54	860	— 106
1 Alkohol; 3,955 CS ₂	0,000646	522	124	629	17	746	— 100
1 „ 2,12836 „	0,000593	493	100	588	5	688	— 95
1 „ 1,03111 „	0,000544	450	94	532	12	611	— 67

Da die Dichtigkeit des Wassers nicht als eine lineare Function der Temperatur dargestellt werden kann, habe ich für diese Flüssigkeit aus dem Werth von A für 10° diejenigen für 20° und 30° berechnet und dabei folgende Werthe erhalten:

II.

Temperatur	Beobachtet	Berechnet nach (V)	Beob. — Rechn.	Berechnet nach (VI)	Beob. — Rechn.	Berechnet nach (III)	Beob. — Rechn.
10°	1,32508	—	—	—	—	—	—
20°	1,32409	1,32467	— 58	1,32461	— 52	1,32456	— 47
30°	1,32310	1,32396	— 86	1,32380	— 70	1,32368	— 58

§ 19. Da die gemessenen Brechungsexponenten jedenfalls bis auf 4 Decimalen genau sind, zeigen diese Tabellen, dass jede der drei angewandten Formeln, wenn man aus ihr die Aenderung von A für nur 10° ableitet, zu Abweichungen führt, welche die Beobachtungsfehler übersteigen. Diese Abweichungen sind am grössten bei (V), während je nach der Natur der betrachteten Flüssigkeit bald unsere Gleichung (III), bald die empirische Formel (VI) die grösste Genauigkeit liefert. Bei beiden erreichen die Abweichungen etwa den Werth von 19 Proc. der beobachteten Aenderung von A .

Mit Ausnahme des Wassers und der Gemische von Wasser und Glycerin liefert die Formel (III) für die Aen-

derung des Brechungsexponenten zu grosse Werthe. Wir wollen Abweichungen in dieser Richtung negativ, also die beim Wasser auftretenden positiv nennen. Der Einfluss des Wassers macht sich auch in den negativen Abweichungen der Chlorzinklösungen dadurch bemerkbar, dass dieselben mit steigender Verdünnung abnehmen.

§ 20. In ganz gleicher Weise wie oben auf die Aenderung von A habe ich die Formel (III) auch auf die Brechungsexponenten n_a und n_γ für die beiden Wasserstofflinien H_a und H_γ angewendet. Die Tabellen III und IV enthalten die Resultate.

III. Abnahme für 1° C. von

	n_a			n_γ		
	Beobachtet	Berechn. nach (III)	Beob. — Rechn.	Beobachtet	Berechn. nach (III)	Beob. — Rechn.
Glycerin	0,000 265	267	— 2	0,000 267	275	— 8
1 Wasser; 3,7 Glycerin	0,000 231	228	+ 3	0,000 233	235	— 2
1 „ 1 „	0,000 185	174	+ 11	0,000 187	180	+ 7
1 „ 0,5 „	0,000 154	140	+ 14	0,000 156	144	+ 12
1 Alkohol; 4 „	0,000 292	293	— 1	0,000 296	303	— 7
1 „ 2 „	0,000 305	330	— 25	0,000 310	340	— 30
1 „ 0,998 „	0,000 330	350	— 20	0,000 336	361	— 25
1 „ 0,4997 „	0,000 356	386	— 30	0,000 363	397	— 34
Alkohol	0,000 389	429	— 40	0,000 395	442	— 47
Gesättigte Chlorzinklösung	0,000 288	353	— 65	0,000 291	369	— 78
1 Wasser; 3,997 „	0,000 266	314	— 48	0,000 268	327	— 59
1 „ 1,996 „	0,000 258	287	— 29	0,000 261	298	— 37
1 „ 0,9998 „	0,000 250	265	— 15	0,000 252	275	— 23
• Schwefelkohlenstoff . .	0,000 780	920	— 140	0,000 850	1032	— 182
1 Alkohol; 3,955 CS ₂	0,000 678	790	— 112	0,000 750	867	— 117
1 „ 2,12836 „	0,000 626	724	— 98	0,000 680	786	— 106
1 „ 1,03111 „	0,000 560	638	— 78	0,000 590	682	— 92

IV. Wasser.

Temperatur	n_a		Beob. — Rechn.	n_γ		Beob. — Rechn.
	Beobachtet	Berechnet		Beobachtet	Berechnet	
10°	1,33215	—	—	1,34130	—	—
20°	1,33116	1,33162	— 54	1,34031	1,34076	— 45
30°	1,33017	1,33071	— 54	1,33932	1,33982	— 50

§ 21. Die Tabellen I und III zeigen, dass die unbekannten Ursachen, wodurch bei Glycerin, Alkohol, Chlorzinklösung und Schwefelkohlenstoff die Brechungsexponenten sich weniger ändern, als es nach unserer Theorie der Fall sein müsste, einen um so grössern Einfluss haben, je kleiner die Wellenlänge ist. Auch verschiedene andere Flüssigkeiten, auf welche ich die Formel (III) anwendete, zeigen ein ganz übereinstimmendes Verhalten.

Sogar beim Wasser, wofür in den Tabellen die Abweichungen entgegengesetzte Richtung haben, scheinen noch die nämlichen Ursachen wie bei den anderen Flüssigkeiten zu bestehen. Denn erstens wird hier die positive Abweichung um so geringer, je kleiner die Wellenlänge ist. Und zweitens erhält man wirklich negative Abweichungen, wenn man unsere Formel vergleicht mit den Beobachtungen des Hrn. Jamin über die Aenderung des Brechungsexponenten des Wassers durch Zusammen-
drückung.

Während also negative Abweichungen die Regel sind, scheint man die positiven beim Wasser secundären Ursachen zuschreiben zu müssen, welche sich nur bei einer Temperaturänderung bemerkbar machen. Es wäre z. B. möglich, dass bei Erwärmung die Wassermoleküle sich so änderten, dass α abnimmt, durch welche Auffassung man es auch erklären könnte, dass bei einer Abkühlung unter 4° C. trotz der Ausdehnung des Wassers der Brechungsexponent zunimmt. Ich bemerke schliesslich noch, dass die positiven Abweichungen nur bis zu einer bestimmten Temperatur zu bestehen scheinen.

§ 22. Unter den festen Körpern haben einige, wie z. B. Flussspath (nach den Bestimmungen von Baille¹⁾, wie die Flüssigkeiten einen bei Erwärmung abnehmenden Brechungsexponenten. Bei Anwendung der Formel (III) zeigen sich wieder negative Abweichungen; nur sind sie jetzt grösser geworden. Man kann sich nun vorstellen, dass die Ursachen, welche hier noch mehr als bei den Flüssig-

1) Baille, Recherches sur les indices de réfraction. Paris, 1867.

keiten die Abnahme der Brechungsexponenten verkleinern, wenn sie in noch stärkerem Maasse aufträten, sogar eine Zunahme der Brechungsexponenten zur Folge haben könnten. Eine solche ist wirklich bei verschiedenen Glassorten durch die Versuche von Fizeau, van der Willigen und Baille nachgewiesen.

Mit der Auffassung, dass die Abweichungen von unserer Theorie sowohl bei festen Körpern wie bei Flüssigkeiten den nämlichen Ursachen zugeschrieben werden müssen, ist es ganz in Uebereinstimmung, dass erstens bei Flintglas die Zunahme des Brechungsexponenten um so grösser ist, für je kleinere Wellenlängen man ihn betrachtet, und dass zweitens, wie Baille fand, bei Crown Glas der Brechungsexponent für grössere Wellenlängen bei Erwärmung ab-, derjenige für kleinere Wellenlängen zunimmt.

§ 23. Wir können schliesslich die Formel (III) noch auf diejenigen Körper anwenden, für welche der Brechungsexponent im flüssigen und dampfförmigen Zustande bekannt ist. Folgende kleine Tabelle enthält die (absoluten) Brechungsexponenten einiger Dämpfe, aus denjenigen der zugehörigen Flüssigkeiten berechnet. Es beziehen sich dabei erstere auf einen Druck von 760 mm und die Temperatur 0° .¹⁾

	Dichte	Flüssig	
		n	
Wasser	1 (4°)	1,3345 (4°)	Wüllner
Schwefelkohlenstoff .	1,2702 (15,6°)	1,6308 (15,6°)	Baden Powell
Aether	0,7166 (20°)	1,3529 (20°)	Landolt
Schweflige Säure .	0,4821	1,3384	Ketteler ²⁾

1) Kann der Dampf unter diesen Verhältnissen nicht bestehen, so haben die angegebenen Zahlen die Bedeutung, dass man aus denselben mittelst einer der (für Gase identischen) Formeln (III), (V) und (VI) die Brechungsexponenten für wirklich vorkommende Zustände berechnen kann.

2) Ketteler, Beobachtungen über die Farbenzerstreuung der Gase.

	Dichte (die d. Luft = 1)	Gasförmig n	
		Beobachtet	Berechnet
Wasser	0,622	1,000 261 Jamin ¹⁾	1,000 249
Schwefelkohlenstoff .	2,644	1,001 50 Dulong	1,001 44
Aether	2,580	1,001 53 „	1,001 51
Schweflige Säure . .	2,216	1,000 665 „	1,000 605
		1,000 686 Ketteler	

Auch hier haben, wie man sieht, die Abweichungen die schon öfter angedeutete Richtung. Das Gegentheil schien der Fall zu sein bei Schwefel- und Phosphordampf, deren Brechungsexponenten aus denjenigen des festen Schwefels und Phosphors berechnet und mit den von Hrn. Le Roux²⁾ bestimmten Werthen verglichen werden können. Für festen Schwefel ist (für rothe Strahlen) $n = 2,053$, $d = 2,065$; für Phosphor $n = 2,106$, $d = 1,823$. Da nun die Dichtigkeit der Dämpfe in Beziehung auf Luft resp. 6,617 und 4,355 ist, erhält man für n die Werthe 1,0032 und 1,0020 (bei 0° und 760 mm), während nach Le Roux $n = 1,001\,629$ und $n = 1,001\,364$ sein sollte. Es scheinen mir aber die letzteren Zahlen mit einem bedeutenden Fehler behaftet zu sein. Le Roux hat bei Berechnung seiner Versuche den Satz angewandt, dass der relative Brechungsexponent zweier gasförmiger Körper von gleicher Temperatur und bei Atmosphärendruck von der Temperatur unabhängig ist. Dies ist augenscheinlich falsch. Eine entsprechende Correction reducirt die Angaben von Le Roux für Schwefel auf $n = 1,0036$, für Phosphor auf $n = 1,0025$ (welche Zahlen indess wohl nicht sehr genau sein können). Die Abweichungen von unseren theoretischen Werthen wären dann also wieder negativ.³⁾

§ 24. Was nun die Ursachen der immer in gleicher Richtung wiederkehrenden Abweichungen betrifft, so kann man darüber nur Muthmassungen anstellen. Sie könnten

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) 52. p. 163. 1858.

2) Le Roux, Ann. de chim. et de phys. (3) 61. p. 585. 1861.

3) Sind diese Bemerkungen über die Angaben von Le Roux richtig, so werden die Folgerungen, welche Hr. Schrauf in seinen „Physikalischen Studien“, p. 72, aus denselben ableitet, unstatthaft.

z. B. ihren Grund haben in einer Aenderung der Molecüle, in einem Einflusse derselben auf die Eigenschaften des Aethers, in einer Abweichung von den gewöhnlichen Wirkungsgesetzen der Electricität für moleculare Entfernungen oder endlich in den Complicationen, welche eintreten könnten, wenn die Molecüle einen grossen Theil des Körperarmes einnehmen. Es wäre indess voreilig, eine dieser Hypothesen, deren Zahl sich noch wohl vermehren liesse, schon jetzt weiter auszuarbeiten.

§ 25. Nach dem Obigen lässt sich auch bei der Formel (IV), welche wir für den Brechungsexponenten einer Mischung ableiteten, keine absolute Genauigkeit erwarten. In der That fand ich bei der Anwendung derselben auf verschiedene Mischungen nicht unbedeutende Abweichungen. Ihre Richtung lässt sich hier nicht mehr so einfach angeben wie in den früher untersuchten Fällen; dass aber auch hier die nämlichen Ursachen wirken wie bei der Dichtigkeitsänderung der Körper, dafür spricht der Umstand, dass die Abweichungen wieder im allgemeinen mit abnehmender Wellenlänge wachsen.

§ 26. Bekanntlich haben verschiedene Physiker gezeigt, dass man bei vielen chemischen Verbindungen mit ziemlicher Annäherung die Brechungsexponenten aus denjenigen der Bestandtheile mittelst der Formeln berechnen kann, welche für Mischungen angenommen wurden. Als ich die Formel (IV) auf einige Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff anwendete, deren Brechungsexponenten von Hrn. Landolt bestimmt sind, erhielt ich zwar eine gewisse rohe Uebereinstimmung; es steht indessen in dieser Hinsicht die Gleichung (IV) entschieden hinter der von Hrn. Landolt benutzten empirischen Formel zurück.

Wenn es sich übrigens bei weiterer Untersuchung zeigen sollte, dass wirklich für die Brechungsexponenten einer grössern Zahl von Verbindungen die nämlichen Formeln gelten wie für die Mischungen, so wäre dies, wenn man die electromagnetische Theorie des Lichtes annimmt

wohl am besten zu erklären durch die Annahme, dass ebenso wie in jedem Molecüle einer Mischung, so auch in jedem Atome einer Verbindung ein electrisches Moment erregt werden könne.

VI. Das Stokes'sche Gesetz; von O. Lubarsch.

Seit ich vor mehr als Jahresfrist eine Abhandlung¹⁾ über Fluorescenz publicirte, in welcher ich die von Lommel erhaltenen Resultate nach genauer Untersuchung bestätigte, sind drei neue Arbeiten in diesen Annalen erschienen, welche sich mit der Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes beschäftigen. Die erste²⁾, von Lommel, ist gegen eine in den Comptes rendus erschienene Abhandlung³⁾ von Lamansky gerichtet und soll zeigen, dass der letztere Beobachter, welcher für das Stokes'sche Gesetz eintritt, in Wahrheit durch seine Untersuchungen nur bewiesen hat, dass die mittlere Brechbarkeit des erregenden Lichtes grösser ist, als die mittlere des Fluorescenzlichtes (das Stokes'sche Gesetz verlangt bekanntlich, dass die höchste Brechbarkeit des erregenden Lichtes grösser sei als die höchste des erregten), dass er somit nichts Neues geliefert hat. Kurze Zeit darauf griff Hagenbach⁴⁾ die Ansichten Lommel's an, indem er zeigte, dass bei richtiger Bestimmung der oberen Grenze des erregenden Lichtes dieselbe stets höher gefunden wird als bisher angenommen wurde, und dass das Stokes'sche Gesetz sich bei Vermeidung dieses Fehlers immer als richtig erweist. Endlich zeigt Lamansky⁵⁾ in seiner

1) Lubarsch, Wied. Ann. 6. p. 248. 1879.

2) Lommel, Wied. Ann. 8. p. 244. 1879.

3) Lamansky, Compt. rend. 88. p. 1192. 1879.

4) Hagenbach, Wied. Ann. 8. p. 360. 1879.

5) Lamansky, Wied. Ann. 8. p. 624. 1879.

neuesten Arbeit, welche eine ausführlichere Reproduction seiner in den Comptes rendus erschienenen ist, dass seine Darstellung missverstanden worden sei, und dass er wirklich die Richtigkeit des Stokes'schen Gesetzes gegenüber Lommel's Resultaten bewiesen habe.

Da ich nach dem, was ich früher selbst beobachtet habe, mich zunächst der Ansicht von Lommel anschliessen musste, so erregten die beiden letztgenannten Arbeiten mein Interesse in gleichem Grade. Eine genauere Durchsicht beider zeigte mir jedoch, dass nur die Abhandlung Hagenbach's von Wichtigkeit in dem Streite über die Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes sei. Sie führt eine neue Bestimmungsmethode ein, und ich muss aus diesem Grunde unter Anwendung derselben Methode die Versuche Hagenbach's erst wiederholen, um mich davon zu überzeugen, ob die neue Methode wirklich so stark auf die Resultate einwirkt, wie dieser Forscher angibt. Wegen des nöthigen starken Sonnenlichtes muss diese Arbeit bis zum nächsten Sommer verschoben bleiben. Was dagegen die Abhandlung von Lamansky angeht, so will ich in dem Folgenden nachweisen, dass deren Resultate von allen bisherigen Beobachtungen so erstaunlich abweichen, dass ich nur glauben kann, Lamansky habe irrthümlich Erscheinungen beobachtet, welche er für Fluorescenzspectra hielt, die es in Wahrheit aber zum grössten Theil nicht waren. Trotz dieser Abweichungen, die doch dem Beobachter selbst hätten auffallen müssen, wenn er die einschlägige Literatur eingehender studirt hätte, behauptet Lamansky, dass seine Versuche ein unanfechtbarer Beweis für die allgemeine Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes seien.

Was zuerst an diesen Versuchen auffällt, ist der Umstand, dass der Beobachter mittelst total reflectirender Prismen genügend lichtstarke Fluorescenzspectra erhalten haben will, was bisher weder Hagenbach noch Lommel und ebenso wenig mir, der ich sämtliche Methoden dieser beiden Forscher wiederholt anwendete, gelungen ist. Ich habe mit dergleichen Prismen so viele vergebliche

Versuche angestellt, dass schon die eine, eben erwähnte Angabe Lamansky's genügt hätte, um mich davon zu überzeugen, dass er ganz andere Erscheinungen gesehen und gemessen hat, als normale Fluorescenzspectra. Ferner hat Lamansky gar keine Angabe über die Tiefe der angewendeten fluorescirenden Flüssigkeiten gemacht, obgleich sowohl Lommel als auch ich selbst gezeigt haben, wie stark die Absorption der fluorescirenden Flüssigkeit auf die Ausdehnung der Fluorescenzspectra influirt. Wir werden später sehen, dass gerade diese Sorglosigkeit wahrscheinlich die noch zu erwähnenden Fehler der vorliegenden Arbeit verursachte. Endlich aber, und das ist das Schlimmste, sind die ganzen Versuche nur sehr ungenügend controlirbar. Während Lommel in seiner jüngsten Arbeit behufs Vergleichung seiner spectrometrischen Resultate mit der Bunsen'schen Scala die Brechungsexponenten für drei Wellenlängen (D, E, F) angibt¹⁾, wie es sich auch eigentlich von selbst versteht, gibt Lamansky nur den einen Brechungsexponenten für D an²⁾ ($n_D = 1,6227$ für D bei $48^\circ 36'$), also nur eine Constante, während die Christoffel'sche Gleichung zur Bestimmung beliebiger Indices deren bekanntlich mindestens zwei verlangt. Wenn ich also in dem Folgenden eine Kritik der Versuche Lamansky's unternehme, so kann das Numerische nur aufs Ungefähr hin besprochen werden.³⁾ Die Versuche bezogen sich auf Naphthalinroth, Eosin und Fluorescein.

1) Lommel, Wied. Ann. 8. p. 251. 1879.

2) Lamansky, Wied. Ann. 8. p. 626. 1879.

3) Um wenigstens eine ungefähre Controle zu gewinnen, musste ich annehmen, dass die untere Grenze des Eosinspectrums, welche Lamansky im Durchschnitt auf $47^\circ 25'$ angibt, mit der sonst gefundenen (28 B.) übereinstimmt. Dann würden also, da die Linie D nach Lamansky bei $40^\circ 36'$, nach Bunsen bei 50 liegt, $48^\circ 36' - 47^\circ 25'$ oder $71'$ entsprechend sein 50—28 oder 22° nach Bunsen. Es würde sich also ergeben, dass für die Mitte des Spectrums eine Minute des Spectrometers ungefähr gleich $0,3^\circ$ B. ist. Diesen Reductionsfactor habe ich denn allgemein bei meinen Vergleichungen der beiden Scalen angenommen.

1. Naphthalinroth. Alle bisherigen Forscher stimmen darin überein, dass das typische Fluorescenzspectrum durch alle Strahlen, die brechbarer sind als das Absorptionsmaximum (56 Bunsen), in seiner vollständigen Ausdehnung (57—28 B.) erregt wird. Ferner geben die Anhänger des Stokes'schen Gesetzes selbst an, dass, wenn das erregende Licht weniger brechbar wird als das Absorptionsmaximum, die obere Grenze des Fluorescenzspectrum allmählich und stetig von 57 B. aus gegen das rothe Ende zurückgeschoben wird. Beide Erscheinungen findet Lamansky ganz anders. Wenn das erregende Licht die Ablenkung $50^{\circ}23'$ (jedenfalls bedeutend oberhalb D , nach meiner Schätzung etwa 80 B.) zeigt¹⁾, so soll die obere Grenze des Fluorescenzspectrum bei $48^{\circ}16'$ liegen, also ziemlich stark unterhalb D ; daraus würde folgen, dass der Strahl 80 B. nicht das ganze derivirte Spectrum, sondern nur einen Theil desselben erregt, was, mit den Beobachtungen anderer Forscher verglichen, jedenfalls unrichtig ist. Zweitens zeigt eine Vergleichung der fünf Beobachtungen Lamansky's über das Naphthalinroth deutlich, dass beim Herabgehen des erregenden Lichtes die obere Grenze des erregten fast dieselbe bleibt und schliesslich sogar nicht unbedeutend (bis auf $48^{\circ}28'$) steigt. Die Beobachtungen über das Naphthalinroth müssen also nothwendig auf einem Irrthum beruhen.

2. Eosin (in alkoholischer Lösung). Das Eosin beginnt, wie andere Forscher übereinstimmend fanden, im reinen Spectrum erst dicht oberhalb D zu fluoresciren. In Lamansky's Angaben über das Eosin finden sich hingegen nicht weniger als drei Beobachtungen (die drei letzten von den sieben überhaupt angestellten), bei welchen durch erregendes Licht unterhalb D (nämlich mit den Ablenkungen $48^{\circ}26'$, $48^{\circ}14'$ und $47^{\circ}53'$) auch schon ein deutliches Fluorescenzspectrum hervorgerufen

2) Vgl. Wied. Ann. 8. p. 625. 1879.

worden sein soll. Ferner ist bekannt, dass jeder Strahl oberhalb *E* das ganze Fluorescenzspectrum (*E*—28) hervorruft. Lamansky erhält aber durch erregendes Licht von der Ablenkung $50^{\circ}55'$ (ungefähr aus der Gegend von *F*) ein derivirtes Spectrum, dessen obere Grenze, statt bei *E*, bei $48^{\circ}14'$ also noch unterhalb *D* liegt. Diese Grenze bleibt bei den weiteren Beobachtungen fast dieselbe. Auch hier muss also ein Irrthum in der Beobachtung vorliegen.

3. Fluoresceïn. Jeder erregende Strahl, welcher oberhalb 86 B. liegt, erzeugt bekanntlich das ganze Fluorescenzspectrum (86—28 B.). Das erregende Licht, welches Lamansky anwendet, liegt allerdings, bis auf die letzte Beobachtung, bei der es mir zweifelhaft ist, innerhalb der richtigen Erregungsgrenze (oberhalb 62 B.); dasjenige Licht aber, dessen Ablenkung $51^{\circ}14'$ beträgt (ungefähr 98 B.), erregt nur ein Fluorescenzspectrum, dessen obere Grenze bei $48^{\circ}57'$, also statt bei 86 B. etwa bei 57 B. liegt. Diese Grenze bleibt bei allen einzelnen Beobachtungen fast genau dieselbe.

Ich mache noch besonders darauf aufmerksam, dass, selbst wenn ich von meinen immerhin ungenauen numerischen Schätzungen ganz absehe, folgende fehlerhafte Angaben Lamansky's dennoch bestehen bleiben: 1) Es wird bei allen drei Fluorescentien durch Licht von entschieden hoher Brechbarkeit nicht das ganze Fluorescenzspectrum, sondern nur der weniger brechbare Theil desselben erregt; 2) es wird die Fluorescenz des Eosins nicht nur durch Strahlen oberhalb *D*, wie bekannt, sondern auch durch solche tief unter *D* erregt.

Die Frage, woher der erste von diesen beiden Fehlern rührt, scheint mir durch Lommel's und meine Versuche, welche, was diesen Punkt betrifft, auch von Hagenbach bestätigt worden sind, genügend beantwortet zu sein. Es ist nämlich zweifellos richtig, dass eine nur wenige Centimeter tiefe Schicht einer fluorescirenden Flüssigkeit sehr stark absorbirend auf das ausstrahlende Fluorescenzlicht

wirkt, besonders bei der Anwendung homogenen erregenden Lichtes. Dieser störende Einfluss zeigt sich einmal deutlich an der verschiedenen Färbung des Fluoreszenzlichtes im fluorescirenden Spectrum¹⁾, vornämlich aber erstreckt er sich auf das brechbarere Ende des Spectrums, welches stark verkürzt wird.²⁾ Demgemäss können nothwendiger Weise bei der Lamansky'schen Versuchsanordnung, wie es Lommel auch ganz richtig so fand³⁾, die Spectra nur bis zu der Absorptionsgrenze reichen, welche infolge der Concentration und Dicke der Flüssigkeitsschicht ziemlich bedeutend unterhalb des Absorptionsmaximums liegen muss. Ich fand diese Grenze aus eigenen früheren Versuchen beim Naphthalinroth und Eosin bei etwa 45, beim Fluoresceïn bei etwa 60 B. Wir sehen denn auch in der That, dass nach Lamansky das Spectrum des Naphthalinroths schon bei $48^{\circ}16'$ (etwa 44 B.), das des Eosins bei $48^{\circ}10'$ (etwa 43 B.) und das des Fluoresceïns bei $48^{\circ}58'$ (etwa 58 B.) abbricht. Aus diesen Gründen zweifle ich daher nicht mehr, dass der genannte erste Fehler Lamansky's einzig eine Folge seiner mangelhaften Methode ist, deren Unzulänglichkeit noch dazu in mehreren früheren Arbeiten bereits hinreichend erwähnt worden ist.

Was nun die Ursache des bei Weitem auffallenderen zweiten Fehlers betrifft, so glaube ich dieselbe auf folgende Weise angeben zu können. Es ist jedem, der über Fluorescenz gearbeitet hat, bekannt, dass sich auf dem Boden oder der Hinterwand des Gefässes, in welchem sich die

1) Hagenbach zeigt, dass diese Erscheinung von Lommel theoretisch nicht genügend erklärt ist. Vgl. Wied. Ann. 8. p. 380. 1879. Mir scheint sie auf die erwähnte Art, welche auch von Lommel herrührt, hinreichend einfach gedeutet zu werden.

2) So sah z. B. Hagenbach erst dann, dass das durch Natriumlicht erregte Spectrum des Naphthalinroths über *D* hinausreicht, als er von der Beobachtung einer tiefern Schicht abging und die Lösung in möglichst dünner Schicht auf eine Thonplatte tröpfelte.

3) Vgl. die sehr ausführlichen und klaren Auseinandersetzungen in Wied. Ann. 8. p. 249. 1879.

fluorescirende Flüssigkeit befindet, ein ziemlich intensiver Schein desjenigen einfallenden Lichtes zeigt, welches nicht zur Erregung der Fluorescenz verbraucht wird, welches also nur einer Gegend des Spectrums angehören kann, die unterhalb der Absorptionsgrenze der ziemlich concentrirten und dickschichtigen Flüssigkeit liegt. Dieser Schein ist natürlich desto deutlicher, und sein Spectrum stimmt desto vollkommener mit dem des erregenden Lichtes überein, je weniger das letztere in die Absorptionsgrenze hineingreift, je weniger es also überhaupt Fluorescenz erregt. Lässt man daher auf eine Eosinlösung Licht unterhalb D fallen, welches bekanntlich die Fluorescenz gar nicht mehr erregt, so kann man überhaupt nur dann ein scheinbares derivirtes Spectrum erhalten, wenn man das erwähnte, durch die Gefässwände zerstreute, durch die Absorption gar nicht mehr beeinflusste erregende Licht irrtümlich für Fluorescenzlicht hält. Dieses Spectrum muss dann natürlich ganz dasselbe sein, wie das des erregenden Lichtes. Eine solche Erscheinung zeigt sich nun recht frappant bei den beiden letzten Beobachtungen Lamansky's über das Eosin, sodass ich hiermit die Ursache seines zweiten Fehlers richtig gefunden zu haben glaube. Ich zweifle wenigstens daran, dass sich eine andere Erklärung wird finden lassen.

Aus dem Angeführten geht somit hervor, dass, entgegen der Meinung Lamansky's, welcher, ebenso wie E. Becquerel, seine Versuche für exact und beweisend für die allgemeine Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes erklärt, dieselben weiter nichts beweisen, als dass die Methode, welche auf der Anwendung einer tieferen fluorescirenden Flüssigkeitsschicht und total reflectirender Prismen beruht, eine unbrauchbare ist, sowie, dass man die Fehler, die durch Zerstreuung des erregenden Lichtes entstehen können, mit mehr Sorgfalt vermeiden muss, als es bei den erwähnten Versuchen geschehen ist.

Berlin, im Januar 1880.

VII. *Ueber Bewegungsnachbilder;*
von G. Zehfuss in Frankfurt a. M.

Bekannt sind die Gestalt- und Farbennachbilder im menschlichen Auge. Allein es gibt auch Bewegungsnachbilder, welche von Plateau entdeckt, und auch von Oppel¹⁾ beschrieben worden sind. Wird dem Beschauer längere Zeit, z. B. eine Minute lang, ein unbestimmter gleichförmiger Bewegungszustand vorgeführt, so nimmt er nachher bei offenen Augen einen subjectiven Bewegungszustand des Gesichtsfeldes wahr, welcher jedoch die entgegengesetzte Richtung hat, wie der ursprünglich die Erscheinung hervorrufende. Als ich diese Erscheinung im Frühjahr 1879 bei Eisenbahnfahrten gleichfalls beobachtete, waren mir die Aufsätze von Plateau und Oppel nicht bekannt, auf welche ich erst durch die Güte des Hrn. Prof. Wiedemann aufmerksam gemacht wurde. Meine eigenen Beobachtungen führe ich trotzdem an, weil sie die Erscheinungen möglichst nackt zeigen.

Fixirt man, während man in einem Eisenbahnwagen zum Fenster hinaussieht, einen fernen Punkt am Horizont, so scheinen alle äusseren Gegenstände, z. B. Ackerfurchen, nach links vorbeizufliegen, wenn der Wagen rechts fährt. Blickt man dann nach einer Minute auf eine gegenüber befindliche hölzerne Wand im Innern des Wagens, welche horizontale Holzfasern besitzt, so scheinen sich diese in der der erregenden entgegengesetzten Richtung von links nach rechts zu verziehen. — Blickt man, immer nach rechts fahrend, etwa eine Minute lang starr unter einem Winkel von 30° unter den Horizont, etwa auf die scheinbare Mitte der nach dem Horizont hinziehenden Ackerstrecke, so werden sich die zwischen der Bahnlinie und der Mitte des Gesichtsfeldes liegenden Theil des Ackerfeldes scheinbar nach links, die darüber bis zum Horizont befindlichen nach rechts bewegen. Richtet man dann wieder den Blick auf

1) Oppel, Pogg. Ann. 99. 1856.

die hölzerne Wand, indem man eine der horizontalen Holzfasern fixirt, so scheint sich längs dieser das ganze Brett zu theilen, indem scheinbar die obere Hälfte von links nach rechts über die untere hinweggleitet. — Heftet man den Blick auf das Centrum einer in der deutlichen Sehweite befindlichen, in etwa 32 schwarze und 32 weisse Sektoren eingetheilten Scheibe von 50 cm Durchmesser, welche sich in jeder Secunde einmal gleichförmig rechts umdreht, so scheint sie nach 1 Minute, wenn man sie plötzlich stillhält, eine rückläufige Bewegung zu machen, wenn auch nur auf kurze Zeit. — Ich füge bei, dass die scheinbare Geschwindigkeit der Bewegungsnachbilder, wenigstens anfänglich, der ursprünglichen gleich ist.

Die Erklärung dieser Nachbilder anlangend, so legt Plateau dem Auge eine Reactionsfähigkeit bei, derzufolge, wenn der dem Auge eingeprägte Zustand etwa der gestörten Gleichgewichtslage eines Pendels verglichen wird, ein Zurückfallen desselben, sogar noch über die Gleichgewichtslage hinaus, zu erwarten steht. Oppel denkt an Contrastwirkungen, an eine nicht zum Bewusstsein gelangende Vergleichung der ruhenden Fläche mit der in der Erinnerung bleibenden Bewegung, sowie auch an die Drehererscheinungen beim Schwindel. Diesen mehr dem psychischen Gebiete entnommenen Erklärungen lässt sich aber eine viel bestimmtere gegenüberstellen, welche der Erscheinung einen physiologischen Haltpunkt verleiht. Die Urtheile durch Vergleich mit äusseren Dingen lassen sich nämlich beseitigen, wenn man, nachdem der Blick eine Minute lang dem äussern Bewegungszustande ausgesetzt gewesen, die Augen schliesst, um die Nachbilder von rein physiologischer Natur zu beobachten. Wenn man die geschlossenen Augen nicht mit der Hand bedeckt, so gewahrt man im Nachbilde eine chaotische Masse von schwachen Lichtfunken, deren Bewegungsrichtung der ursprünglichen entgegengesetzt ist, also z. B. beim ersten der oben beschriebenen Experimente einen nach rechts ziehenden Funkenstrom; beim zweiten einen nach rechts ziehenden, darüber einen andern, welcher nach

links läuft; und endlich bei der Scheibe einen rückläufigen Wirbel. Die Ursache der Erscheinung haftet also in der That an der Netzhaut. Dass aber nicht, wie z. B. beim Schwindel, etwa eine Erregung des ganzen Gehirnes in Betracht kommt, sondern bestimmt nur der Zustand der durch den Anblick der Bewegung erregten Stellen der Netzhaut, lässt sich durch eine andere Beobachtung erweisen. Fixirt man, in eine Ecke des nach rechts fahrenden Eisenbahnwagens gelehnt, das gegenüberstehende, eine helle Fläche auf dunkeltem Grunde darstellende Fenster, oder vielmehr, um ein recht scharfes Nachbild zu erhalten, einen festen Punkt auf der Fensterscheibe, oder in Ermangelung desselben einen solchen am Rande des Fensterrahmens; so gewahrt man nach einer Minute bei alsdann geschlossenen Augen, und ohne dieselben mit der Hand zu bedecken, zunächst ein scharfes Nachbild des Fensterrahmens und auf heller Umgebung das dunkle Nachbild der Fensterscheibe. Während nun die helle Umgebung eine völlig ruhige Fläche darstellt, findet sich dagegen das dunkle Bild des Fensters von jenem chaotischen nach rechts laufenden Funkenstrom durchzogen, der zwar die ganze Fensterfläche ausfüllt, den Rahmen aber nirgends überschreitet. Die eigenthümliche rückläufige Bewegung ist also nur der erregten Stelle der Netzhaut eigen. Natürlich würde derselbe Erfolg auch bei einer sehr kleinen Fensteröffnung eintreten, also ist jedem erregten Elemente der Netzhaut für sich der besagte Zustand eigenthümlich, und ein Bewegungsnachbild von endlicher Ausdehnung entsteht genau aus der Summe der Nachbilder der einzelnen erregten Netzhautelemente. Bei genauerer Betrachtung der Erscheinungen bemerkt man in der That, dass nur jede einzelne Elementarstelle des Nachbildes eine Tendenz zur Rückbewegung besitzt, ohne übrigens selbst von der Stelle zu kommen. Eine fortschreitende Bewegung der Nachbilder von grösseren Objecten mit bestimmten Umrissen findet nicht statt, daher zeigt sich die Erscheinung nur bei Bildern von Flächen mit vielen für das Auge

ohngefähr gleichwerthigen punktartigen Objecten, z. B. Ackergewächsen, oder wie Oppel bemerkt, beim Rheinfall. Wenn z. B. bei einer in hinlänglich zahlreiche Sektoren getheilten Scheibe die Erscheinung bei offenem Auge gleichfalls auf einen Augenblick eintritt, so glaube ich dass dabei der Blick durch besagte Tendenz von einem Radius auf den nächstvorhergehenden hinübergeleitet wird, den man dann mit dem erstern verwechselt, ähnlich wie bei der stroboskopischen Scheibe.

Eine Erörterung der für solche Wirkungen erforderlichen Vorgänge im Auge ist Sache der Physiologie, ich habe jedoch, ohne die folgenden Andeutungen als die Sache erledigend annehmen zu wollen, nachstehende Vermuthung darüber gewagt. Wenn, wie einige Physiologen angeben, der erwähnte Funkenstrom auf der thatsächlich in der Netzhaut oder deren Parallelschichten stattfindenden Blut-circulation beruht, so scheint demnach jedes einzelne Nervenstäbchen besondere Blutgefässe zu besitzen, welche, wenn das ursprüngliche Bild eines bewegten Gegenstandes auf der Netzhaut nach rechts entflieht, nach eben dieser Seite den Blutlauf hinwenden, wie ja auch beim gewöhnlichen Sehen das zersetzte Blut rasch durch frisches ersetzt wird. Durch die vorwiegende Entsendung von Blut nach der rechten Seite der Netzhautelemente entsteht aber dasselbst in jedem einzelnen eine Stauung auf seiner rechten Seite, welche zu einem Rückstrome Veranlassung gibt, sobald die äussere Ursache aufhört zu wirken. Indem aber das Blut nach links zurückströmt, entstehen zufolge der specifischen Reizbarkeit der Stäbchen jene Funkenströme, die sich in die Aussenwelt als nach rechts gehende Elementarbewegungen projeciren.

Diese Erklärung lässt sich auch auf die von Oppel erwähnte Nachbewegung beim Schwindel anwenden. Dreht man sich nämlich bei geschlossenen und überdies mit den Händen bedeckten Augen etwa 5 mal nach rechts im Kreise, so scheinen sich bei alsdann geöffneten Augen die äusseren Gegenstände nach links zu bewegen. Man bemerkt jedoch,

dass sie dabei ebenfalls, wie bei oben beschriebenen Nachbildern, trotz aller Eile nicht eigentlich vom Flecke kommen, auch treten natürlich bei unveränderter Richtung der Augenaxen keine neuen Objecte in das Sehfeld. Etwaige äussere Gegenstände würden sich bei Rechtsdrehung des Beobachters, wie in oben angenommenen Fällen, scheinbar nach links bewegen, und stände also, wenn eine directe Vergleichung zwischen den obigen Phänomenen und den Bewegungen der Schwindelnachbilder zulässig wäre, für letztere gleichfalls die Richtung nach rechts zu erwarten, während sie in der That links laufen, ein Unterschied, den Oppel übersehen zu haben scheint. Die Erklärung dieser scheinbaren Anomalie ergibt sich jedoch wieder aus dem angenommenen Princip. Stehe ich, nachdem das Blut die Rotation nach rechts angenommen, plötzlich still, so strömt dasselbe infolge des Beharrungsvermögens noch eine Zeit lang weiter nach rechts, bis der aus der künstlichen Bewegung stammende Antheil seiner lebendigen Kraft durch die Widerstände der Wandungen der Blutgefässe aufgezehrt ist. Indem aber der Strom nach rechts läuft, projicire ich seine Bewegung nach aussen hin als eine nach der linken Seite gerichtete. — Wendet man bei offenen Augen rasch den Kopf nach rechts, so scheinen die äusseren Objecte eine kurze Oscillation nach rechts zu machen, weil dann das träge Blut anfänglich eine relative nach links ausführt.

**VIII. Nachtrag zu der Abhandlung
über die Ströme der Gramme'schen Maschine;
von O. E. Meyer und F. Auerbach.**

Hr. Prof. Herwig in Darmstadt hat uns auf einige in unserer Abhandlung¹⁾ enthaltene Irrthümer, welche der Berichtigung bedürfen, aufmerksam gemacht.

1) Wied. Ann. 8. p. 494. 1879.

Es beruht zunächst auf einem Missverständnisse, wenn wir geglaubt haben, dass die von Hrn. Herwig benutzte Maschine von der unsrigen wesentlich verschieden eingerichtet sei. Beide sind vielmehr einander ganz ähnlich construirt, sodass die auf p. 512 unserer Abhandlung hervorgehobene Uebereinstimmung unserer Messung mit der Herwig'schen nicht mehr auffallen kann.

Ferner sind die auf p. 511 für die Stärke des Hauptstroms und der Nebenströme angegebenen Formeln, wie man aus den auf p. 509 angeführten Kirchhoffschen Sätzen leicht erkennt, fehlerhaft. Mit diesen Formeln wird auch die Bemerkung hinfällig, durch welche wir die Abnahme der in unseren Formeln enthaltenen Constanten a_0 und m mit wachsendem Widerstande w zu erklären versucht haben. Es bleibt jetzt nichts weiter übrig, als den Grund davon, dass die durch unsere Formeln ausgedrückten Gesetze die Beobachtungen nicht in völlig befriedigender Weise wiedergeben, in dem Umstande zu suchen, dass die Function $\arctg i$ nicht ganz ausreichen wird, die Stärke des inducirten Magnetismus für jeden der bei unsern Versuchen erreichten Werthe der Stromstärke i darzustellen. Wir müssen indess für diesmal darauf verzichten, die Frage zu erörtern, wie die Function durch Hinzufügung von Correctionen für unseren Zweck geeigneter zu machen wäre.

Bei diesem Mangel der Theorie war es uns um so erfreulicher, ebenfalls durch die Güte des Hrn. Herwig eine schon vor der unsrigen erschienene Untersuchung von Dr. John Hopkinson¹⁾, durch welche alle unsere Beobachtungen bestätigt werden, kennen zu lernen. Hr. Hopkinson hat nämlich eine Siemens'sche dynamoelectrische Maschine aus der Fabrik von Gebr. Siemens in London in fast genau derselben Weise, wie wir die Gramme'sche, einer experimentellen Prüfung unterworfen und ist in allen Punkten zu wesentlich gleichen Ergeb-

1) On electric lighting. First paper. Proceedings of the meeting of the institution of mechanical engineers, in London, 25th April 1879.

nissen gelangt. Besonders augenfällig tritt die Uebereinstimmung seiner und unserer Beobachtungen in den Versuchen hervor, aus denen das Gesetz bestimmt worden ist, nach welchem die Stromstärke von der Grösse des eingeschalteten Widerstandes abhängt; in beiden Abhandlungen ist dieses Gesetz durch eine Curve¹⁾ veranschaulicht, deren Ordinate die Stromstärke darstellt, während ihre Abscisse dem Widerstande gleich ist; beide Curven verlaufen bei geringem Werthe des Widerstandes mit concaver Krümmung gegen die Abscissenaxe, fallen plötzlich bei einem Werthe des Widerstandes von 5 oder 6 Einheiten steil nach dieser Axe ab, um endlich nach einem Wechsel der Krümmung sich ihr asymptotisch anzuschliessen. Diese Uebereinstimmung, welche auch in anderen Hinsichten ähnlich hervortritt, führt zu der Ueberzeugung, dass die Vorgänge der Induction und der Magnetisirung in beiden Arten von Maschinen in wesentlich gleicher Weise verlaufen.

Schreitet man zu einer genauern numerischen Vergleichung, indem man beide Versuchsreihen auf dieselben Einheiten reducirt, so findet man freilich ein deutlich abweichendes Verhalten der beiden Maschinen. Werden beide mit gleicher Geschwindigkeit in Umdrehung versetzt, so liefert Hopkinson's Siemens'sche Maschine einen stärkern Strom als unsere Gramme'sche, wenn der eingeschaltete Widerstand gering ist; wird dagegen der Widerstand auf mehr als etwa 4 Einheiten vergrössert, so ist bei gleicher Umdrehungsgeschwindigkeit die Gramme'sche der Siemens'schen überlegen. Jedoch werden wir in dieser Verschiedenheit keinen allgemein gültigen, im Principe begründeten Unterschied der Siemens'schen und der Gramme'schen Bauart erblicken dürfen; denn dieselbe findet ihre einfache Erklärung in dem Umstande, dass der Leitungswiderstand im Innern der Maschine bei unserer grösser als bei Hopkinson's Maschine ist; dadurch wird

1) In Hopkinson's Abhandlung, Fig. 5, Taf. 29, in der unseren Fig. 4 Taf. IV. Bd. 8.

die erstere geeigneter, äussern Widerstand zu überwinden, während andererseits bei geringem äussern Widerstande der Nachtheil entsteht, dass durch den grössern innern Widerstand der entstehende Strom geschwächt wird.

Die Vergleichung der Hopkinson'schen Versuche mit den unseren kann daher freilich nicht zu der Beantwortung der Frage führen, ob die Siemens'sche oder die Gramme'sche Maschine den Vorzug verdiene, einer Frage, welche, so allgemein gestellt, gar keinen Sinn hat; aber es wird doch das, was wir über die Verschiedenheit im Verhalten beider angeführt haben, ausreichen, um das Urtheil zu entscheiden, für welche Zwecke die von der einen oder der andern Fabrik bezogenen Maschinen besser geeignet sind; und zwar gilt dies, da Hopkinson's Maschine vermuthlich ebenso wie unsere zu der kleinsten Art der von der Fabrik gelieferten gehören wird, namentlich von den in einem physikalischen Kabinet vorkommenden Anwendungen derartiger Maschinen.

Um ein vollständiges Urtheil über Vorzüge und Nachteile beider Maschinen zu gewinnen, wäre noch nöthig, den Kraftverbrauch beider zu kennen. Wir haben jedoch denselben nicht gemessen, während die Maschine electrische Arbeit leistete, sondern nur durch einen besondern Versuch mit dem Prony'schen Zaume bestimmt, dass die Arbeit, welche unsere Dampfmaschine zu verrichten vermag, reichlich zwei Pferdekraft beträgt. Die Unsicherheit dieser Methode erlaubt uns nicht mit Sicherheit zu sagen, welche der beiden Maschinen mehr Energie verbraucht; aber wir dürfen doch aus der Vergleichung mit Hopkinson's Zahlen den Schluss ziehen, dass bei Versuchen, welche in so kleinem Massstabe ausgeführt werden, der Kraftverbrauch beider Maschinen nicht erheblich verschieden sein kann.

Schliesslich erlauben wir uns, Hrn. Prof. Herwig hier öffentlich unsern wärmsten Dank für alle seine freundlichen Mittheilungen auszusprechen.

IX. *Berichtigung; von O. Grotrian.*

Bei der Zusammenstellung der Temperaturcoefficienten $\left(\frac{df}{dt}\right)_{22} \frac{1}{f_{19}}$ und $\left(\frac{dk}{dt}\right)_{22} \frac{1}{k_{19}}$ für Fluidität und Leitungsvermögen, welche ich in meiner letzten Abhandlung¹⁾ gegeben habe, ist ein Irrthum begangen worden, den ich hiermit zu corrigiren wünsche. Die für Essigsäure p. 550 gegebene Zusammenstellung der Temperaturcoefficienten ist nämlich unrichtig. Denn ich ersehe nachträglich aus dem Referate über Wijkander's Arbeit²⁾, die mir im Original nicht zugänglich ist, dass die dort mitgetheilten Procentzahlen nicht, wie ich annahm, Procente an $C_2H_4O_2$, sondern an Wasser bedeuten. Da Wijkander's Beobachtungen sich auf Lösungen von 2,1 bis 27,7 Proc. Wasser, d. h. von 97,9 bis 72,3 Proc. Essigsäure beziehen, so ist für dieselben eine Zusammenstellung ihrer Temperaturcoefficienten mit den entsprechenden des Leitungsvermögens nicht ausführbar. Denn die stärkste Essigsäurelösung, für welche durch die Versuche von F. Kohlrausch der Temperaturcoefficient des Leitungsvermögens ermittelt wurde, ist eine 76,4 procentige.³⁾

Es ist daher die von mir p. 552—553 gemachte Angabe über die Zahl der im Verlaufe übereinstimmenden Coefficienten dahin zu modificiren, dass im ganzen 88 (statt 95) Coefficienten der Fluidität vorliegen, von denen 77 (statt 84) im Verlaufe übereinstimmen. Die Anzahl der Fälle, in denen sich eine besonders auffällige Uebereinstimmung im Verlaufe ergeben hat, bleibt unverändert gleich 18.

Aachen, Februar 1880.

1) Grotrian, Wied. Ann. 8. p. 529. 1879.

2) Wijkander, Beibl. 3. p. 8. 1879.

3) Kohlrausch, Pogg. Ann. 159. p. 245. 1876.

Berichtigungen.

Bd. IX. p. 283 Z. 9 v. u. statt „Clausius“ lies „Weber's“.

p. 286 Z. 9 v. u. statt „= 0“ lies „ $= -k h ds i \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial t} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{r^3}$ “.

en
en,
be,
or-
zu-
ich
ate
cht
len
an
ich
von
sel-
ten
us-
che
ur-
ine

An-
den
88
nen
ahl
per-
lert

$\frac{7}{3}''$.

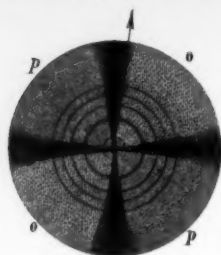


Fig. 8.

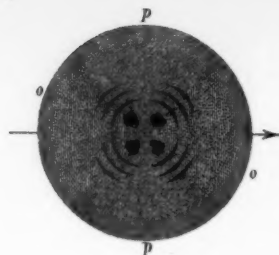


Fig. 9.

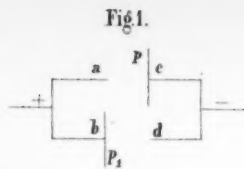


Fig. 1.

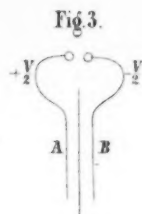


Fig. 3.



Fig. 10.

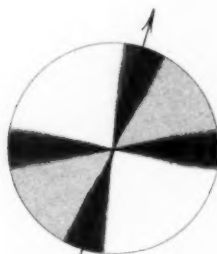


Fig. 11.

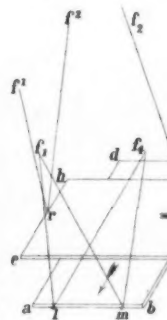


Fig. 4.



Fig. 12.

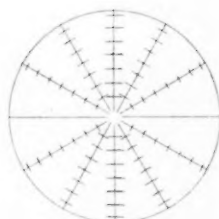


Fig. 13.

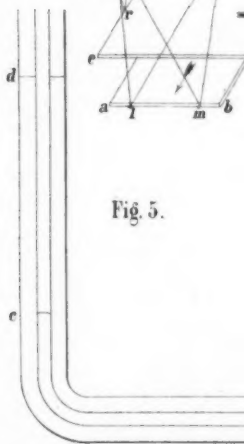


Fig. 5.

Mach und Doubrava Fig 1-4. Herwig Fig 5. von Waltenhofen Fig 6

Fig. 1.

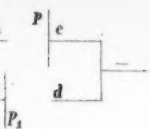


Fig. 2.

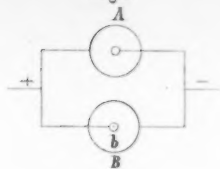


Fig. 3.

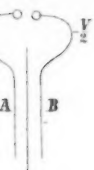


Fig. 4.

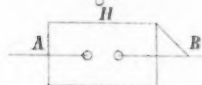


Fig. 14.

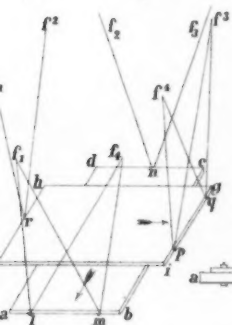


Fig. 5.

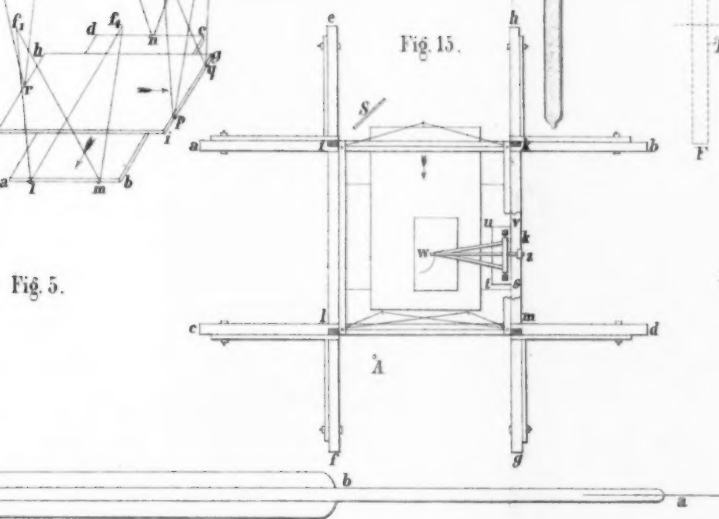


Fig. 16.

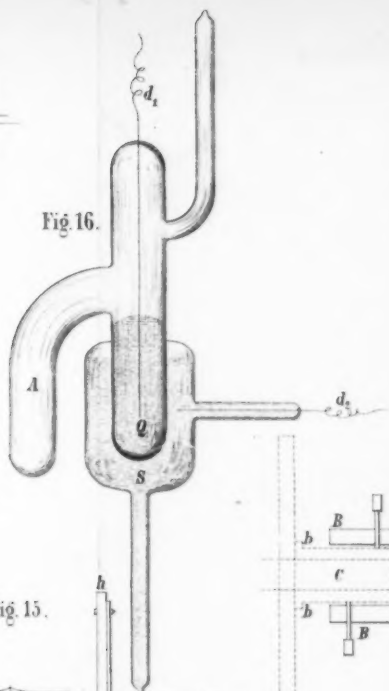


Fig. 15.

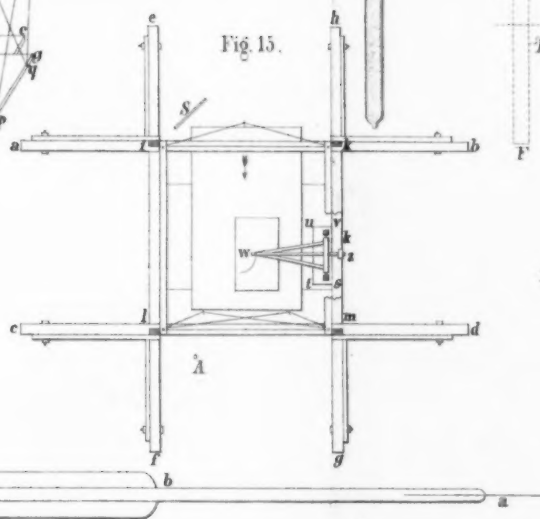


Fig. 6.

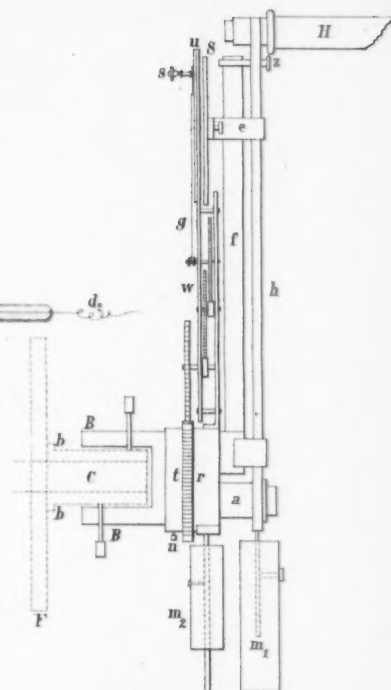
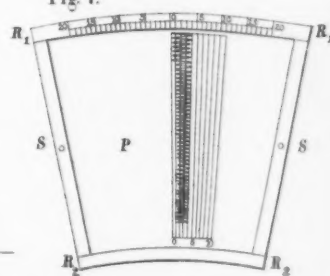


Fig. 7.



altenhofen Fig. 6-7. Lommel Fig. 8-13. Schönemann Fig. 14-15. Giese Fig. 16.

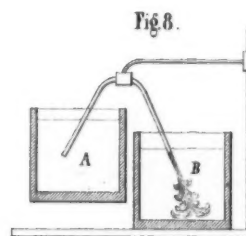
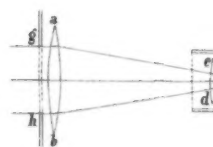
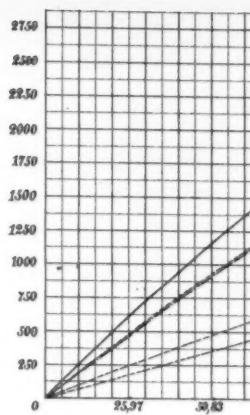
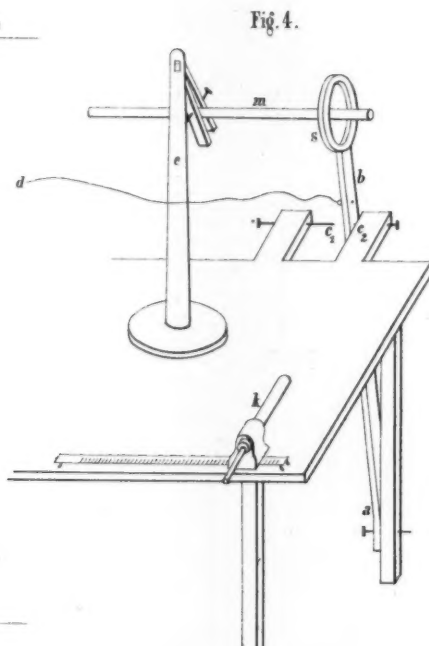
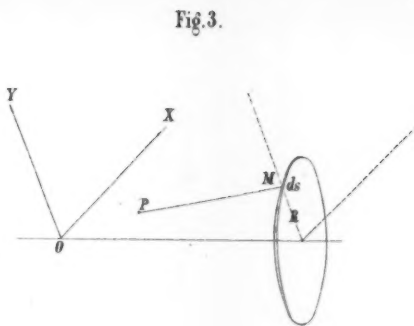
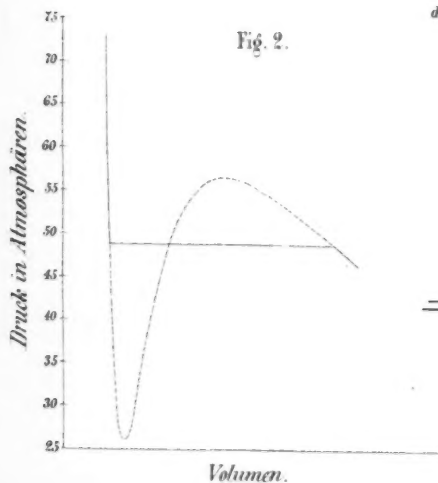
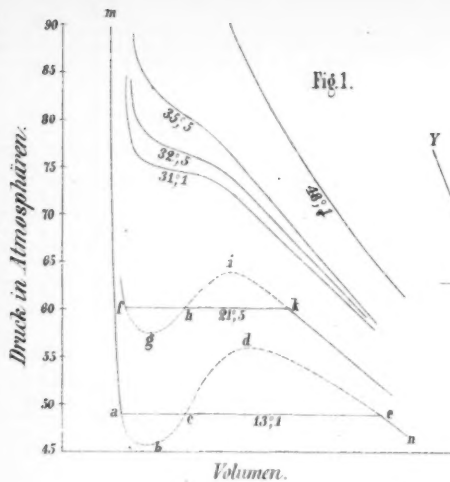


Fig 5.

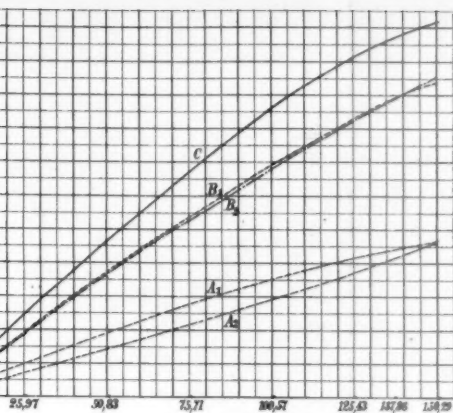


Fig 6.

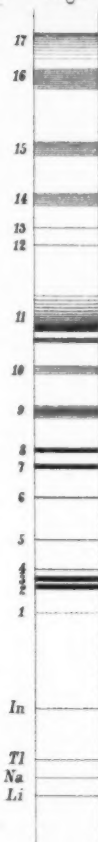


Fig 7.

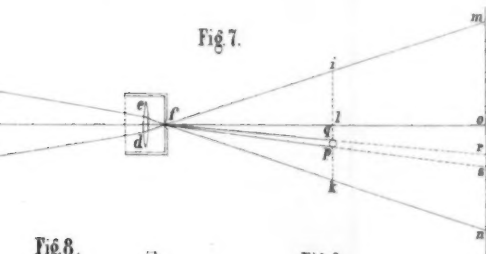


Fig 8.

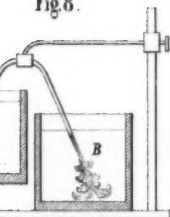


Fig 9.

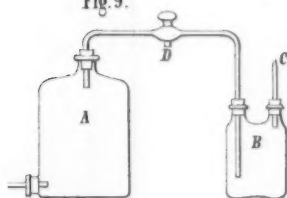


Fig 10.



Fig 11.



Fig 12.

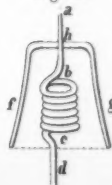


Fig 13.

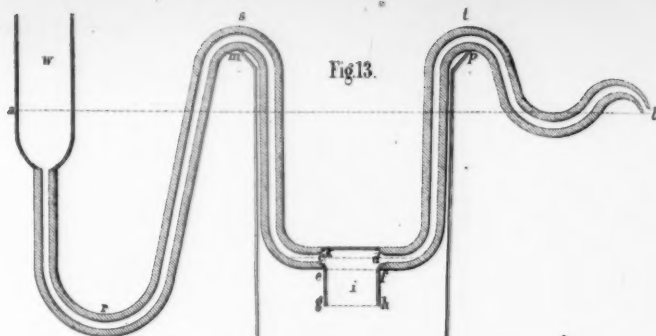


Fig 14.

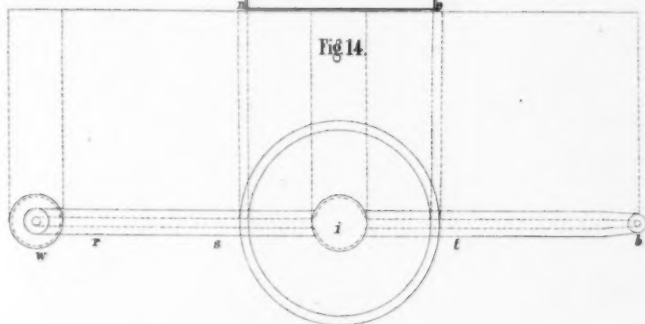


Fig 15.

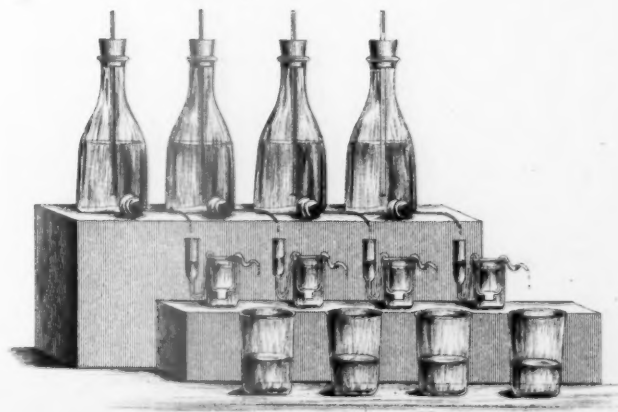


Fig. 1.

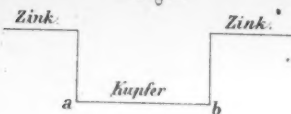


Fig. 2.

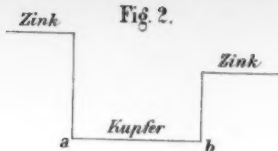


Fig. 9.

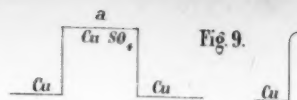


Fig. 3.

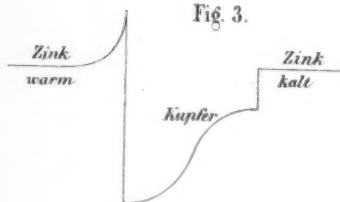


Fig. 4.

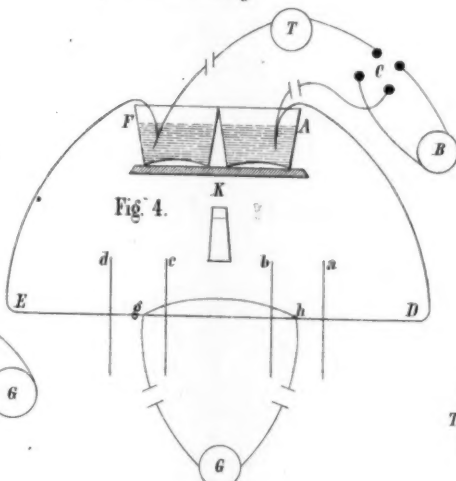


Fig. 12.

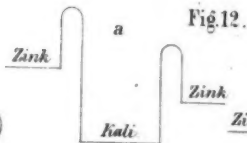


Fig. 5.

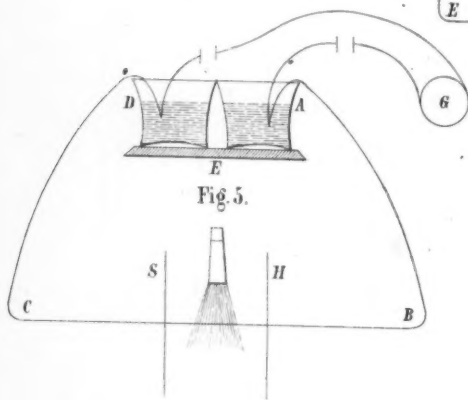


Fig. 14.

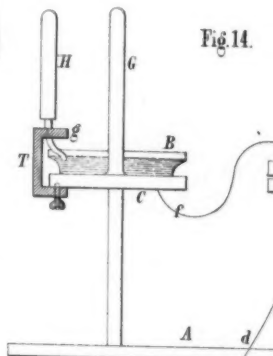


Fig. 6.

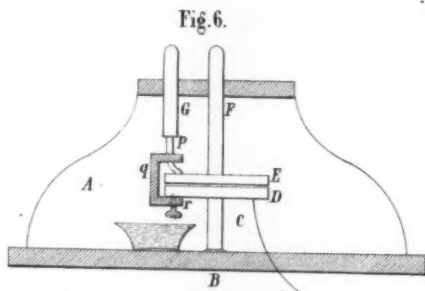


Fig. 7.

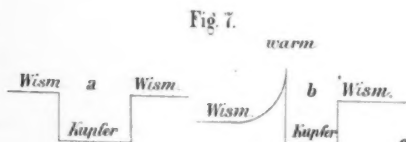


Fig. 8.

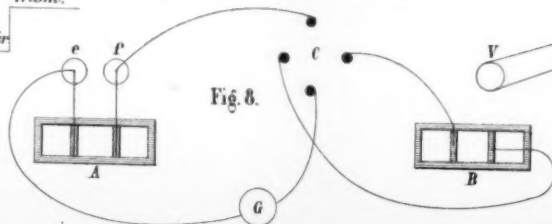


Fig. 9.

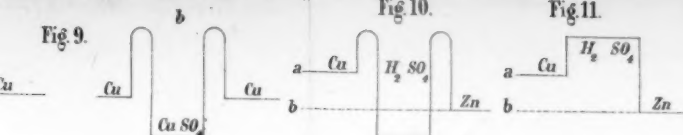


Fig. 10.

Fig. 11.

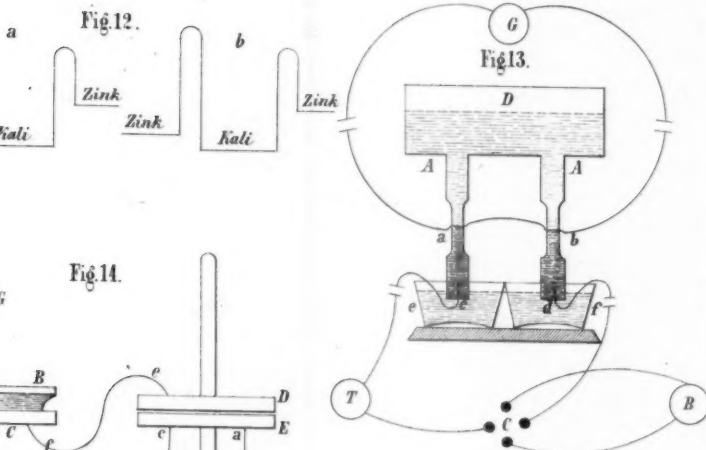


Fig. 2.

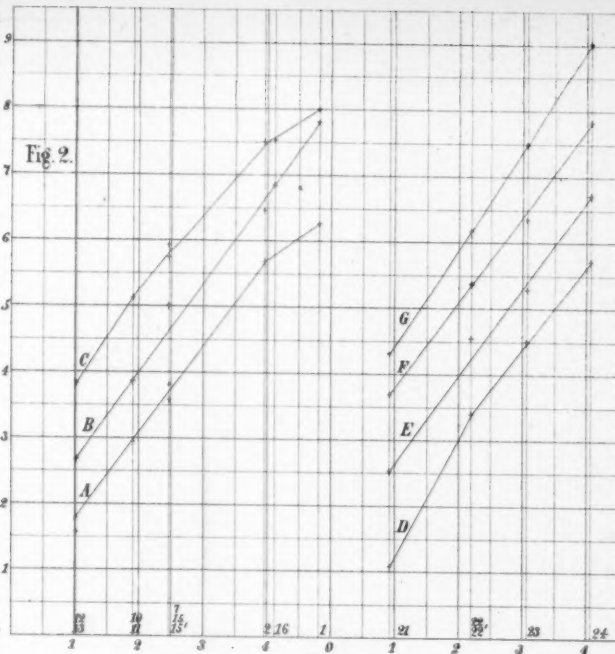


Fig. 14.

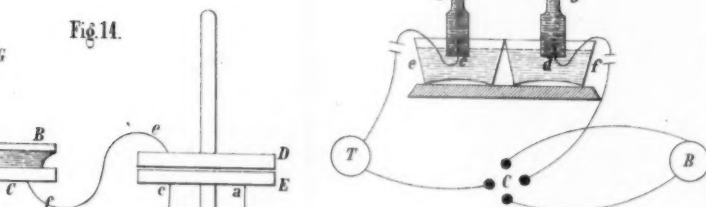


Fig. 13.

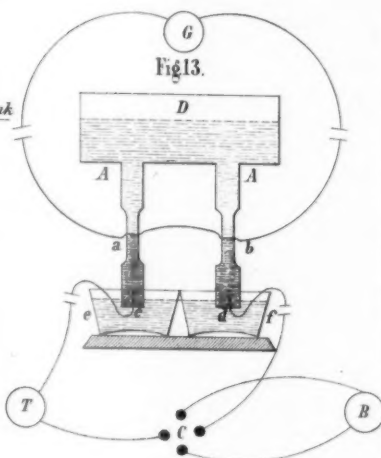


Fig. 15.

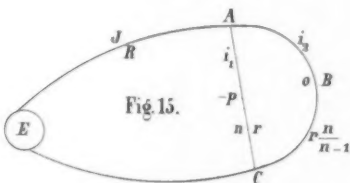


Fig. 16.

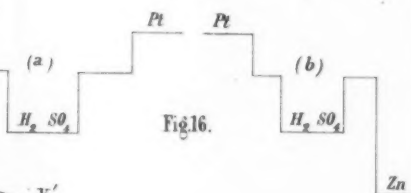


Fig. 17.

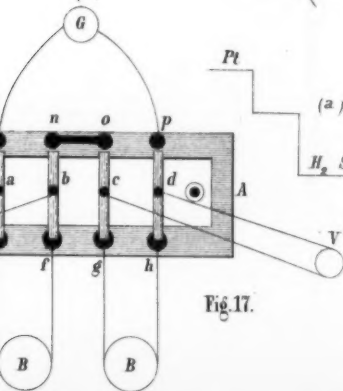


Fig. 1.

